

Chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Phasen

Chiral dopants for
liquid crystalline phases

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
im Fachgebiet Organische Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Christian Kühn

Gießen 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2012 bis November 2015 bei Merck KGaA in Darmstadt und in enger Zusammenarbeit mit der Justus-Liebig-Universität in Gießen durchgeführt.

Erstgutachter: Prof. Dr. P. R. Schreiner

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Bremer

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter R. Schreiner für seine außergewöhnliche Unterstützung und aktive Betreuung während der Durchführung.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Matthias Bremer bedanken, der mir in der experimentellen Phase mit Rat und Tat zur Seite stand.

Beiden danke ich sehr herzlich für das interessante Thema.

Ein weiterer Dank geht an alle Mitarbeiter der Abteilung *Performance Materials Liquid Crystals* für die außerordentliche Hilfsbereitschaft. Insbesondere möchte ich meinen Kollegen Beate Schneider, Jana Jehn, Harald Lannert, Volker Meyer, Gerald Unger und Patrick Süß aus dem Labor 410 danken. Ihr standet mir mit wertvollen Ratschlägen, Tricks und Chemikalien zur Seite. Ich bedanke mich für die familiäre Atmosphäre sowie für die vielen gesungenen und gepfiffenen Lieder.

Mein Dank gilt ebenfalls der gesamten Analytik-Abteilung für die Messungen und präparative Probenaufreinigung. Ganz besonders möchte ich mich bei Christian Siegl und Dieter Spuck für die Durchführung der schwierigen chiralen Trennungen bedanken.

Ebenfalls danken möchte ich Marc Sauer und David Till für die Durchführung der HTP-Messungen.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Janine Kühn. Ich danke dir für unsere zahlreichen Diskussionen und deine Unterstützung.

Für Janine

Versicherung nach § 17 der Promotionsordnung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe.

Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Ort, Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	2
2.1. Flüssigkristalle	2
2.1.1. Historische Entwicklung von Flüssigkristallen	2
2.2. Einteilung von flüssigkristallinen Phasen	3
2.3. Induzierte cholesterische Phasen	4
2.4. Bestimmung der Ganghöhe cholesterischer Phasen mit der Grandjean-Cano-Methode	6
2.5. Andere chirale flüssigkristalline Phasen	8
2.6. Flüssigkristalle in der Displaytechnik	9
2.7. Molekulare Architektur flüssigkristalliner Materialien	11
2.8. Chirale Dotierstoffe	12
2.9. Theoretische Modelle zur chiralen Induktion	18
2.10. Intermolekulare Wechselwirkungen	20
2.11. Helicene	21
2.11.1. Stabilität von Helicen	23
3. Aufgabenstellung und Zielsetzung	25
4. Ergebnisse	33
4.1. Darstellung der Helicene	33
4.2. Darstellung der verbrückten 4,4'-Biphenanthryle und 1,1'-Binaphthyle	41
4.3. Darstellung der Heterohelicene	45
4.4. Darstellung der Triptycene	47
4.5. Darstellung der Tribenzotriquinacene	48
4.6. Messung und Diskussion der HTP-Werte	50
4.7. Computerchemische Rechnungen	55
5. Zusammenfassung	59
6. Ausblick	61
7. Experimenteller Teil	63
7.1. Chromatographie	63
7.2. Spektroskopische Analysemethoden	64
7.3. Gehaltsbestimmungen	65
7.4. Optische Analysemethoden	65
7.5. Synthesen	66
8. Strukturverzeichnis	168
9. Abkürzungsverzeichnis	171
10. Literaturverzeichnis	178

1. Einleitung

Flüssigkristalle sind in unserer modernen Zeit allgegenwärtig geworden und finden zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in Displays und anderen elektronischen Geräten.^[1,2] Fast alle Bildschirme von Fernsehgeräten, PC-Monitoren, Notebooks, Tablets oder Smartphones sind LC-Displays (LC = Liquid Crystal). Allein im Jahr 2013 wurden weltweit zusammengerechnet 141 km² an LC-Displayfläche hergestellt, 2020 werden es geschätzt über 200 km² sein.^[3]

Flüssigkristalle eignen sich für verschiedene Displaytechnologien (siehe Abschnitt 2.6.). Hierfür ist es erforderlich, dass sich die Flüssigkristallmoleküle zu einer verdrehten Makrostruktur anordnen. Um diese strukturelle Ordnung herzustellen, werden den flüssigkristallinen Phasen chirale Dotierstoffe zugesetzt. Eine aussichtsreiche Zukunftstechnologie für LC-Displays basiert auf den sogenannten *Blauen Phasen*.^[4] Diese flüssigkristallinen Phasen weisen eine stark verdrehte cholesterische Struktur auf und benötigen besonders effiziente chirale Dotierstoffe mit einem hohen Verdrehungsvermögen (HTP, engl. *helical twisting power*).

In der hier vorliegenden Arbeit steht die Synthese von neuartigen chiralen Dotierstoffen sowie deren physikalische Untersuchung in einer flüssigkristallinen Wirtphase im Mittelpunkt. Die Entwicklung von chiralen Dotierstoffen mit einem hohen Verdrehungsvermögen ist von enormer Bedeutung, da modernere Produkttechnologien wie zum Beispiel auf Basis der Blauen Phasen realisiert werden können. Diese potentielle neue LCD-Technologie führt zu kostengünstigeren Displays und extrem schnellen Schaltzeiten. Ein hohes Verdrehungsvermögen kann mit den bisher untersuchten chiralen Dotierstoffen erzielt werden, wenn diese in vergleichsweise hohen Konzentrationen eingesetzt werden. Um jedoch spezielle Eigenschaften der Flüssigkristallmischung nicht negativ zu beeinflussen, ist ein chiraler Dotierstoff mit starken Verdrehungseigenschaften bei niedriger Konzentration notwendig. Darüber hinaus ist es von Interesse eine Struktur-Wirkungsbeziehung zwischen den synthetisierten Dotierstoffen und der HTP herzustellen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Flüssigkristalle

Flüssigkristalline Phasen oder Zwischenphasen (Mesophasen) werden oft als vierter Aggregatzustand bezeichnet.^[5] Diese können auftreten, wenn man bestimmte organische Substanzen zum Schmelzen bringt. Ist der Schmelzpunkt der Substanz erreicht, so bildet sich eine trübe, oft relativ niedrigviskose Flüssigkeit. Mit steigender Temperatur findet ein weiterer Phasenübergang zu einer klaren Flüssigkeit statt.^[6] Auch in der Ordnung dieser Systeme ist ein Zwischenzustand erkennbar. Flüssigkristalline Phasen können wie Flüssigkeiten fließen und gleichzeitig ein Ordnungsverhalten besitzen, welches nur aus Festkörpern bekannt ist. Flüssigkristalle vereinen also bestimmte Eigenschaften von Festkörpern (z.B. Doppelbrechung) und von Flüssigkeiten (z.B. Fluidität). Es gibt jedoch auch Eigenschaften, welche weder in Flüssigkeiten noch in Festkörpern anzutreffen sind. So kann die Orientierung der Moleküle innerhalb einer flüssigkristallinen Phase durch magnetische oder elektrische Felder gesteuert werden.^[7] Weiterhin besitzen bestimmte Flüssigkristalle die Eigenschaft ihre Farbe in Abhängigkeit der Temperatur zu verändern. Es wurden zahlreiche flüssigkristalline Phasen unterschiedlichster Strukturen charakterisiert.

2.1.1. Historische Entwicklung von Flüssigkristallen

Die Entdeckung der Flüssigkristallinität geht bis in das Jahr 1888 zurück. Der österreichische Botaniker und Chemiker Friedrich Reinitzer erkannte den neuartigen Aggregatzustand, der später als *flüssigkristallin* beschrieben wurde.^[8] Er forschte ursprünglich an Ester-Derivaten des Cholesterins, um Informationen über die Struktur des Cholesterins zu erhalten. Die bedeutende Entdeckung machte er beim Experimentieren mit dem Benzoesäureester des Cholesterins, dem Cholesterylbenzoat (**1**).

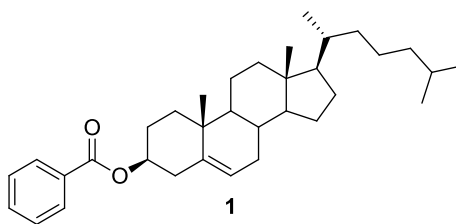


Abb. 1: Cholesterylbenzoat

Er beobachtete beim Erwärmen dieser Verbindung ein ungewöhnliches Schmelzverhalten. Das Cholesterylbenzoat verflüssigte sich bei 144,5 °C vollständig. Durch das weitere Erhitzen auf 178,5 °C wurde aus der milchig-trüben Flüssigkeit eine klare, welche beim anschließenden Erstarren unterschiedliche Farberscheinungen zeigte.^[9]

Daraufhin sandte Reinitzer für die weitere Untersuchung eine Probe dieser hergestellten Verbindung zum deutschen Physiker Otto Lehmann nach Karlsruhe. Lehmann beschäftigte sich eingehend mit den „Reinitzerschen Präparaten“ und begann mit der systematischen Untersuchung von ähnlichen Substanzen. In Folge dessen fand er über 100 Substanzen mit dem gleichen Verhalten. Er sprach in diesem Zusammenhang als Erster von „flüssigen Kristallen“.^[10] In den 1920er Jahren erfolgten weitere grundlegende Untersuchungen durch Friedel^[11] und Vorländer^[12]. So stellte Friedel beispielsweise fest, dass die Zugabe einer chiralen Substanz zu einer achiralen flüssigkristallinen Phase eine chirale Überstruktur erzeugt. Nach Entdeckung der elektrooptischen Schaltbarkeit flüssigkristalliner Verbindungen^[13] stellten Schadt und Helfrich^[14] im Jahre 1971 das Prinzip der verdrehten Zelle (TN, engl. *twisted nematic*) vor. Das TN-Prinzip und davon abgeleitete Technologien sind bis heute eine der zentralen Grundlagen der meisten LCD's.

2.2. Einteilung von flüssigkristallinen Phasen

Grundlegend werden Flüssigkristalle in thermotrope und lyotrope flüssigkristalline Phasen unterteilt. Lyotrope Flüssigkristalle können nur in Anwesenheit eines Lösungsmittels gebildet werden. Bei der Lösung amphiphiler Stoffe (z.B. Tenside) in einem Lösungsmittel, können sich bei geeigneter Konzentration symmetrisch angeordnete Mizellen ausbilden.^[15] Dabei lagern sich die amphiphilen Moleküle, welche aus einer polaren Kopfgruppe und einem langen unpolaren Molekülrest bestehen, zu Aggregaten mit der jeweils passenden Polarität zur Grenzfläche des Solvens zusammen. Thermotrope flüssigkristalline Phasen treten beim Schmelzvorgang von bestimmten organischen Substanzen auf. Solche Substanzen können eine oder mehrere temperaturabhängige Mesophasen besitzen. Flüssigkristalle besitzen die verschiedensten Formen, was auf ihre chemische Struktur zurückzuführen ist. So kann die Molekülgestalt zum Beispiel kalamitisch (stäbchenförmig), diskotisch (scheibenförmig) oder bananenförmig sein.

Die hier vorliegende Arbeit wird ausschließlich thermotrope flüssigkristalline Phasen mit einer kalamitischen Molekülgestalt thematisieren, da diese bevorzugt in Flüssigkristallanzeigen eingesetzt werden.

Thermotrope flüssigkristalline Phasen können im Allgemeinen in nematisch, smektisch und cholesterisch unterteilt werden und unterscheiden sich deutlich in ihrer makroskopischen Struktur.^[9] Die nematische Phase besteht aus stäbchenförmigen Molekülen, welche parallel zueinander ausgerichtet sind. Die Moleküle besitzen aufgrund ihrer Molekülgestalt eine Orientierungsordnung mit einer bestimmten Vorzugsrichtung, die durch den Direktor n beschrieben wird. In smektischen Phasen sind die stäbchenförmigen Moleküle in Schichten angeordnet und bilden eine zweidimensionale Struktur. Auch hier folgt die Molekülanordnung einer bestimmten Vorzugsorientierung. Die cholesterische Phase kommt nur in optisch aktiven Substanzen vor und kann auch als chiral nematisch bezeichnet werden.

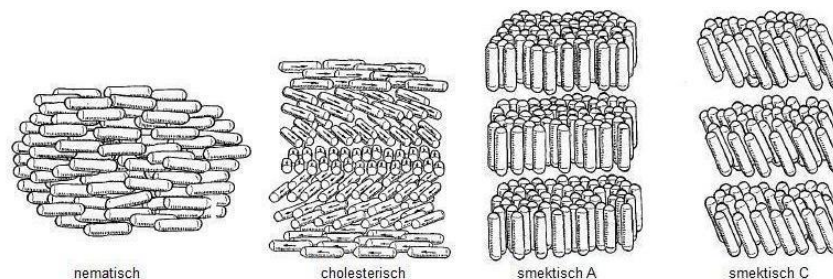


Abb. 2: Molekülanordnung in einer nematischen, cholesterischen und smektischen Phase.^[9]

Die cholesterische Phase besitzt eine helikale Ordnung. Die Vorzugsorientierung der stäbchenförmigen Moleküle rotiert um die senkrecht zum Direktor stehende Achse. Die Rotation des Direktors um 360° beschreibt die Ganghöhe einer cholesterischen Helix und ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Ausbildung einer cholesterischen Phase erfordert den Einbau eines stereogenen Zentrums in eine nematische Struktur oder die Zugabe eines chiralen Dotierstoffs in eine nematische Phase. Dabei können insbesondere chirale Dotierstoffe makroskopische Strukturen mit sehr hohen helikalen Verdrillungen erzeugen.^[2]

2.3. Induzierte cholesterische Phasen

Cholesterische flüssigkristalline Verbindungen sind wertvolle Materialien. Ein einfacher und wirtschaftlich attraktiver Weg zur Generierung einer cholesterischen Phase ist das Dotieren von achiralen nematischen Phasen mit einem chiralen Dotierstoff. Eine nur geringe Menge eines chiralen Dotierstoffs genügt dabei, um eine - aus kommerziell erhältlichen Verbindungen bestehende - nematische Phase („host“) in eine cholesterische Phase umzuwandeln. Cholesterische Phasen besitzen diverse Anwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel in Materialien mit Farbeffekten oder Bauteilen für Displays.^[16,17]

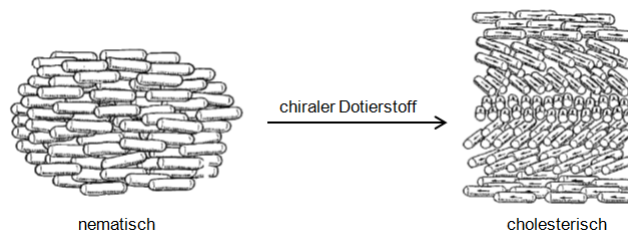


Abb. 3: Umwandlung einer nematischen in eine cholesterische Phase durch Zugabe eines chiralen Dotierstoffs.

Schon vor über 90 Jahren beschrieb Friedel die Beziehung zwischen der nematischen und cholesterischen Phase.^[11] Löst man eine geringe Menge einer chiralen nicht-racemischen Verbindung in einer nematischen flüssigkristallinen Phase, so wird eine cholesterische Phase gebildet. Allerdings blieb diese Entdeckung in der Geschichte der Flüssigkristalle zunächst unbeachtet. Erst in den 1960er Jahren erschienen die nächsten Veröffentlichungen zu diesem Thema. Buckingham et al. untersuchten den Einfluss von D-Weinsäure auf die nematische flüssigkristalline Verbindung 4-Octylbenzoesäure. Dabei stellten sie fest, dass die D-Form – im Gegensatz zur *meso*-Form – die nematische in eine cholesterische Phase umwandeln kann.^[18] Heute ist bekannt, dass die Zugabe eines Enantiomers zu einer nematischen Phase eine cholesterische Phase entgegengesetzter Händigkeit erzeugen kann. Jedoch ist der Mechanismus dieser Umwandlung nicht vollständig verstanden. Die Fähigkeit eines Dotierstoffs eine nematische Phase zu verdrillen, kann durch den Parameter β (oder auch *HTP*-Wert, *HTP* für Helical Twisting Power) ausgedrückt werden.

$$\beta = \left(\frac{1}{p \cdot c \cdot r} \right) \quad (1)$$

p : Ganghöhe Helix, c : Stoffmengenkonzentration Dotierstoff, r : Enantiomerenüberschuss

Ähnlich wie bei spezifischen Drehwinkeln von optischen Substanzen, wird auch der Parameter β mit einem positiven Vorzeichen für eine Rechtsdrehung oder mit einem negativen Vorzeichen für eine Linksdrehung versehen.^[19] Um β berechnen zu können, muss die Ganghöhe p der cholesterischen Phase bestimmt werden. Die Bestimmung kann sowohl mit spektroskopischen, als auch mit nicht-spektroskopischen Methoden erfolgen. Nicht-spektroskopische Methoden basieren meist auf der Verwendung eines optischen Mikroskops mit linear polarisiertem Licht (Grandjean-Cano-Methode, siehe Abschnitt 2.4.). Spektroskopische Methoden (CD-Spektroskopie) basieren auf den optischen Eigenschaften der cholesterischen Phase. Die cholesterische Phase ist ein verdrilltes optisches Medium und kann zirkular polarisiertes Licht reflektieren, wenn die Händigkeit des eingestrahnten Lichts und die helikale Ordnung der cholesterischen Phase übereinstimmen. Zirkular polarisiertes Licht, welches die entgegengesetzte Händigkeit aufweist, wird von der cholesterischen Helix durchgelassen.^[7] Fergason stellte fest, dass p direkt proportional zur

Wellenlänge λ_0 des eingestrahlten Lichts ist.^[20] Die resultierende Wellenlänge λ kann durch die Bragg-Gleichung beschrieben werden:

$$\lambda = n \cdot 2d \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

Bei d handelt es sich um den Abstand der aufeinanderfolgenden Netzebenen, n entspricht dem Brechungsindex und θ dem Einfallswinkel des Lichts. Eine aufeinanderfolgende Ebene entspricht der halben Ganghöhe p der cholesterischen Helix. Wird nun unpolarisiertes monochromatisches Licht (Kombination von rechts- und linkshändig zirkular polarisiert) parallel zur helikalen Achse der cholesterischen Phase (im 90°-Winkel zur jeweiligen Ebene) eingestrahlt, so wird zirkular polarisiertes Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektiert.

$$\lambda_{90^\circ} = n \cdot p \quad (3)$$

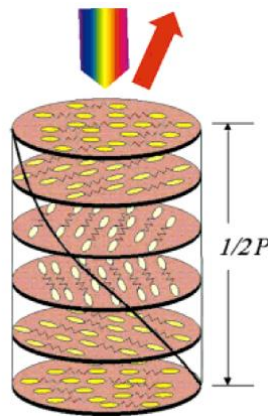


Abb. 4: Struktur einer cholesterischen Phase mit Selektivreflexion.^[21]

2.4. Bestimmung der Ganghöhe cholesterischer Phasen mit der Grandjean-Cano-Methode

Die Ganghöhe einer cholesterischen Helix ist durch p (pitch: englisch = Ganghöhe) definiert und entspricht einer Rotation um 360° des nematischen Direktors. Eine cholesterische Helix kann, abhängig von der absoluten Konfiguration des chiralen Dotierstoffs, zwei verschiedene Windungsrichtungen besitzen (P oder M). Die Ganghöhe p kann mit Hilfe einer nicht-spektroskopischen Methode nach Cano und Grandjean bestimmt werden.^[22,23,24] Diese Methode basiert auf der Beobachtung von Disklinationslinien durch ein Polarisationsmikroskop. Disklinationslinien sind Brechungsindexsprünge und treten auf, wenn eine cholesterische flüssigkristalline Phase zwischen einer plankonvexen Linse und einer Glasplatte eingebracht wird. Um sprunghafte Änderungen des Brechungsindex sichtbar

zu machen, muss die Helixachse senkrecht zu den beiden Glasflächen stehen. Dies wird erreicht, indem beide polyimidbeschichteten Glasflächen mit einem Zellstofftuch gerieben werden, was eine parallele Ausrichtung der Moleküle zur Folge hat.

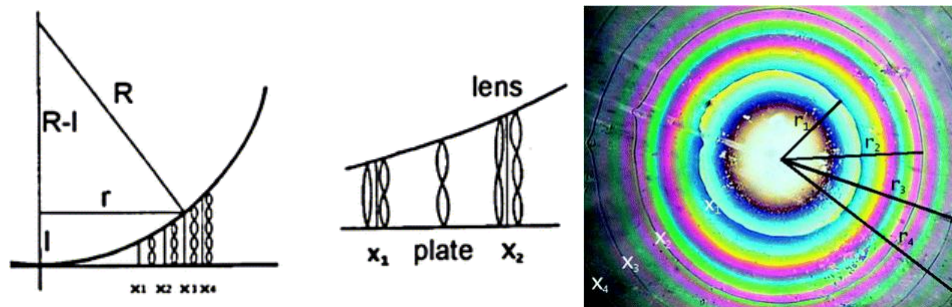


Abb. 5: Grandjean-Cano Disklinationslinien. Links: Anordnung einer cholesterischen Phase zwischen zwei Glasplatten. Rechts: Betrachtung durch ein Polarisationsmikroskop.^[25]

Eine ungestörte Helix kann sich nur ausbilden, wenn die Schichtdicke einem ganzzahligen Vielfachen von der halben Ganghöhe entspricht. Mit zunehmender Schichtdicke kommt es zur Streckung oder zur Stauchung der Helices. Der Übergang von einer gestreckten zu einer gestauchten Helix ist verbunden mit einem Brechungsindexsprung, welcher unter einem Polarisationsmikroskop in Form von konzentrischen Ringen sichtbar wird. Die Ganghöhe wird nun bestimmt durch die Messung des Abstands zweier benachbarter Disklinationslinien. Ist der Keilzellenwinkel α bekannt, so kann die Ganghöhe mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$p = \tan(\alpha) \cdot \left[\left(\frac{r_1 + r_2}{2} \right) \cdot 2 \right] \quad (4)$$

Die Windungsrichtung der Helix kann durch das Drehen am Analysator des Polarisationsmikroskops ermittelt werden. Dreht man im Uhrzeigersinn, also zu größeren Winkeln, und die entstandenen Interferenzringe wandern dabei nach innen, so ist die Helix rechtsgängig. Eine linksgängige Helix liegt vor, wenn die Interferenzringe nach außen wandern würden.

Aus der experimentell bestimmten Ganghöhe kann nun das Verdrillungsvermögen β berechnet werden. Cholesterische Phasen weisen meist Ganghöhen im Bereich von 0,2 bis 2 μm auf. Die Bestimmung der Ganghöhe ist abhängig von der Temperatur und der Zugabe anderer Moleküle.^[2,9]

2.5. Andere chirale flüssigkristalline Phasen

Später wurden weitere neue cholesterische Phasen entdeckt, die eine höhere Stabilität aufweisen als in den bisher bekannten *single twist* Strukturen. In der stabileren *double twist* Struktur rotiert der Direktor um beliebig viele Achsen.^[17] Wenn eine double twist Struktur besonders stark verdrillt ist, entsteht die Tendenz zur Ausbildung einer helikalen Anordnung in alle Richtungen senkrecht zum nematischen Direktor. Dabei können Defektstellen (Disklinationen) auftreten, welche sich dreidimensional periodisch verteilen. Diese besonders angeordneten double twist Strukturen werden als *Blaue Phasen* bezeichnet und existieren in drei thermodynamisch stabilen Modifikationen (BP I, II und III).^[26]

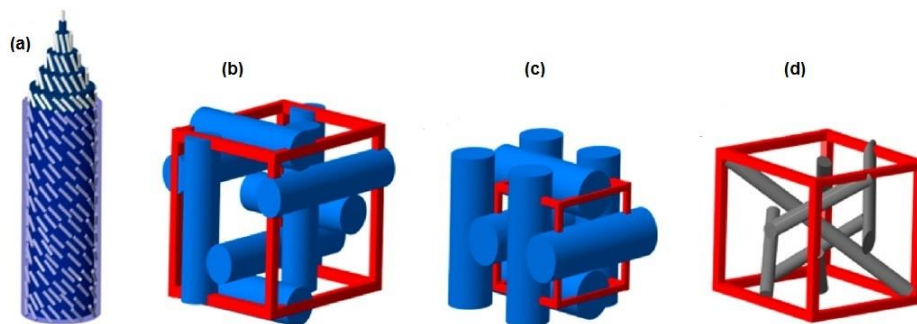


Abb. 6: Modelle für (a) eine zylinderartige double twist Struktur, (b) eine BP-I-Einheitszelle, (c) eine BP-II-Einheitszelle und (d) die Disklinationen für die BP-I-Einheitszelle.^[27]

Blaue Phasen können in cholesterischen Systemen nur in einem sehr schmalen Temperaturbereich bei hinreichend kleinen Ganghöhen (unterhalb von 1 μm) erscheinen. Der Temperaturbereich Blauer Phasen liegt zwischen der cholesterischen Phase und dem isotrop flüssigen Zustand.

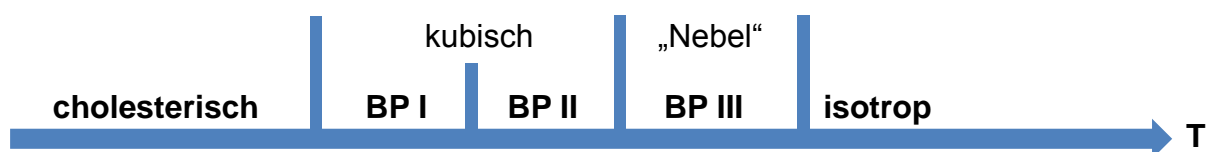


Abb. 7: Temperaturbereich zwischen cholesterischer und isotroper Phase.^[26]

Blaue Phasen haben großes Interesse im Bereich der Materialchemie geweckt. Sie eignen sich als flüssigkristallines Material für Zukunftstechnologien in der Displaytechnik.^[28] Die Vorteile dieser Technik sind sehr schnelle Schaltzeiten (unter 1 Millisekunde) und sehr geringe Blickwinkelabhängigkeiten. Weiterhin wird bei dieser Technologie keine Orientierungsschicht benötigt, was günstigere Herstellungskosten zur Folge hat. Leider ist der Temperaturbereich dieser flüssigkristallinen Phasen äußerst schmal (in den meisten

Fällen $< 1\text{ K}$)^[29], was zu Einschränkungen in der praktischen Anwendung führt. Jedoch kann der Temperaturbereich wesentlich verbreitert werden, indem die Blaue Phase mit einem Polymernetzwerk stabilisiert wird.^[28] Auch das Hinzufügen von chiralen Dotierstoffen zu einer achiral nematischen Phase bewirkt eine Verbreiterung des Temperaturbereichs um einige Kelvin.^[27] Die dabei eingesetzten Dotierstoffe müssen ein sehr hohes Verdrillungsvermögen aufweisen und werden in vergleichsweise hohen Konzentrationen eingesetzt.^[30]

2.6. Flüssigkristalle in der Displaytechnik

Es dauerte 70 Jahre bis aus einer Laborkuriosität eine erste praktische Anwendung wurde. 1968 stellte Heilmeyer die erste Flüssigkristallanzeige vor, welche auf dem dynamischen Streumodus basierte. Dabei verwendete er Schiffsche Basen (**2**, *N*-(4'-Methoxybenzyliden)-4-butanilin = MBBA) mit negativer dielektrischer Anisotropie.^[31] **2** und das davon abgeleitete Derivat EBBA (*N*-(4'-Ethoxybenzyliden)-4-butanilin) stellten die ersten bei Raumtemperatur nematischen Flüssigkristalle dar. Nun bestand die Herausforderung nematische flüssigkristalline Verbindungen mit einer geringeren Hydrolyseempfindlichkeit zu entwickeln. Schnell wurden zum Beispiel *p*-Azoxyanisole (**3**) und verwandte Azoxybenzolderivate entdeckt. Aber auch diese Verbindungen waren aufgrund ihrer Lichtempfindlichkeit für praktische Anwendungen nicht stabil genug. Die ersten stabilen Verbindungen waren mit den Cyanobiphenylen (**4**) gefunden.^[32] Bei genauerer Untersuchung stellte sich jedoch heraus, dass eine niedrigere Doppelbrechung vorteilhaft wäre. Einen Durchbruch erzielten die von Eidenschink bei Merck synthetisierten Cyanophenylcyclohexane (**5**) und Cyanobicyclohexane (**6**).^[33]

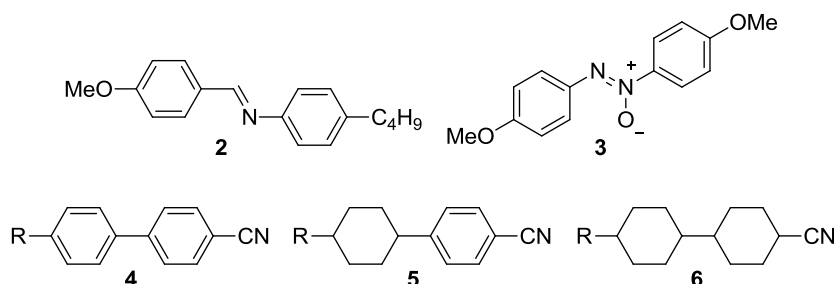


Abb. 8: Die ersten nematischen Flüssigkristalle für Displayanwendungen.

Erst diese Verbindungen fanden eine praktische Anwendung in TN-Displays. TN-Anzeigeelemente und ähnliche Technologien bilden die Basis der Flüssigkristalldisplays.^[34,4] Das Prinzip der verdrehten Zelle beruht auf einer 5 mm breiten Flüssigkristallschicht, welche sich zwischen zwei Glasplatten befindet. Die Glasplatten sind mit einer dünnen

Elektrodenschicht (ITO, Indium-Zinnoxid) überzogen. Auf der Glasoberfläche befinden sich spezielle, meist aus Polyimiden bestehende Orientierungsschichten. Die Schicht bewirkt, dass sich die Längsachsen der stäbchenförmigen Moleküle aufgrund von Oberflächenkräften in einer Vorzugsrichtung anordnen. Diese Orientierungsschichten sind innerhalb einer TN-Zelle so angebracht, dass die Längsachsen der Moleküle, welche die obere und untere Glasplatte berühren, um 90° zueinander gedreht sind. Somit wird die Struktur eines verdrehten Bands erzeugt, da die stäbchenförmigen Moleküle das Bestreben der parallelen Ausrichtung besitzen. Tritt nun Licht, welches zuvor mit einem Polarisationsfilter linear polarisiert wurde, in die TN-Zelle ein, so folgt das Licht der um 90° verdrehten Struktur und verlässt nach einem zweiten Polarisationsfilter die Zelle. Das Anzeigeelement erscheint durchsichtig. Wird nun eine Spannung angelegt, so orientieren sich die nematischen Moleküle mit positiver dielektrischer Anisotropie parallel zum elektrischen Feld. Die Polarisationsebene des Lichts kann aufgrund der deformierten Helix nicht mehr gedreht werden. Somit kann das einfallende Licht den zweiten Polarisator nicht passieren und die Transmission des Displays sinkt. Der Deformationsgrad der Flüssigkristallschicht ist abhängig von der angelegten Spannung. Wird eine hinreichend geringe Spannung angelegt, so kann ein Teil der Flüssigkristallverbindungen noch in der Lage sein eine Helix aufrechtzuerhalten. Somit wird sowohl ein Anteil des einfallenden Lichts absorbiert als auch ein Anteil transmittiert, was die Erzeugung von Graustufen ermöglicht. Um vollfarbige Abbildungen zu erhalten, benötigt man zu jedem Bildelement (Pixel) einen Farbfilter mit den drei Grundfarben rot, grün und blau. Das soeben beschriebene Passiv-Matrix-Display konnte mit den Anforderungen an steigender Bildqualität nicht lange mithalten. Mit der Erfindung des Aktiv-Matrix-Displays (TFT-Anzeige) war es möglich, hochauflösende und besonders große LCD's zu konstruieren. Der wesentliche Unterschied beider Technologien ist, dass in einem Aktiv-Matrix-Display jedem Bildpunkt (Pixel) ein eigener Dünnschichttransistor vorgeschaltet ist. Somit können die Pixel nicht nur zeilenweise, sondern auch einzeln angesteuert werden. Dadurch wird eine bessere Bildqualität, kürzere Reaktionszeit und ein höherer Kontrast erreicht.^[35]

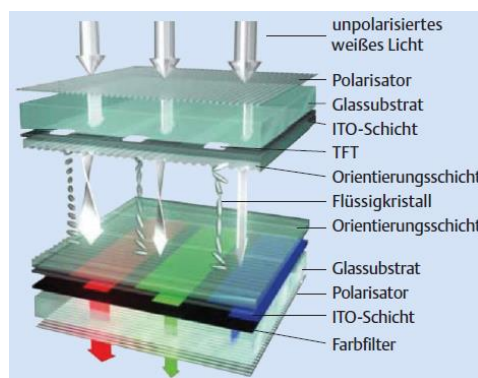


Abb. 9: Aufbau eines Aktiv-Matrix-TN-Displays.^[36]

Anfang der 1990er-Jahre bildete die TN-Technik immer noch die Basis in den Aktiv-Matrix-LCD's. Jedoch hatte diese Technik den Nachteil, dass die Displayanzeige stark vom Blickwinkel des Betrachters abhängt. Mit der Einführung des IPS-Modus (IPS = In-Plane-Switching) konnte dieses Problem behoben werden.^[37] Der wesentliche Unterschied in der IPS-Technologie liegt in der Ansteuerung der LC-Moleküle. Die beiden Elektroden befinden sich nur auf einem der beiden Glassubstrate, woraufhin die Moleküle in der Substratebene geschaltet werden. Die Weiterentwicklung dieser Technologie ist FFS (Fringe Field Switching) und findet heutzutage Anwendung in fast allen Smartphones und Tablets. Die zweite Generation der TN-Technologie ist der VA-Modus (VA = Vertical Alignment). Bei der VA-Technologie orientieren sich die Flüssigkristalle senkrecht zur Substratoberfläche. Für diese Anordnung werden Flüssigkristalle mit einem senkrecht zur Moleküllängsachse gerichteten Dipolmoment benötigt. Daraus resultieren flüssigkristalline Materialien mit negativer dielektrischer Anisotropie, welche sich senkrecht zum elektrischen Feld ausrichten. Typische flüssigkristalline Materialien mit negativer dielektrischer Anisotropie enthalten meist eine 2,3-Difluorphenyleinheit.^[37] Mit dieser Technologie eroberte der LCD-Fernseher Anfang der 2000er Jahre endgültig jedes Wohnzimmer.

Flüssigkristalldisplays sind Multikomponentensysteme und enthalten Mischungen aus einer Vielzahl von flüssigkristallinen Verbindungen. Diese Mischungen sind genau auf die notwendige Anwendung und Technologie abgestimmt. Hierbei werden u.a. Eigenschaften wie Temperatur (Phasenstabilität), Brechungsindex, Viskosität, Dipolmoment und chemische Inertheit berücksichtigt.^[2]

2.7. Molekulare Architektur flüssigkristalliner Materialien

Die für die Displaytechnologien benötigten Flüssigkristalle besitzen eine stäbchenförmige, „kalamitische“ Molekülgestalt.^[36] Der molekulare Aufbau dieser Verbindungen kann in verschiedene Strukturelemente eingeteilt werden. Eine flüssigkristalline Substanz mit kalamitischer Molekülgestalt besteht aus einem oder mehreren starren mesogenen Kernen, an denen sich polare Kopfgruppen und flexible Alkyl-Spacer befinden können.^[38]

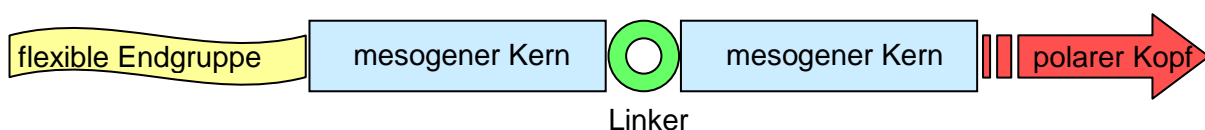


Abb. 10: Schematische Darstellung eines kalamitischen Flüssigkristalls.

Die mesogenen Kerne, in den meisten Fällen aromatisch oder alicyclisch, sind entweder direkt über Einfachbindungen verknüpft oder können durch sogenannte Linker-Gruppen miteinander verknüpft sein. Linker-Gruppen können beispielsweise Imino-, Azoxy-, Azo-, Carbonyl- oder Alkynylgruppen sein. Die flexible Endgruppe ist meist eine Alkyl- oder Alkoxykette. Typische polare Kopfgruppen können Nitril-, Thiocyanat, Halogen- (Fluor, Chlor) oder Trifluormethoxygruppen sein.^[37] Der molekulare Aufbau dieser Verbindungen ist verantwortlich für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Bei niedrigen Temperaturen bilden diese Substanzen in der Regel Kristalle. Dabei ordnen sich die stäbchenförmigen Moleküle aufgrund ihrer räumlichen Gestalt nahezu parallel an und besitzen eine Orientierungsfernordnung. Diese Positionsordnung würde beim Schmelzvorgang einer normalen organischen Substanz verloren gehen. Erhitzt man jedoch eine flüssigkristalline Verbindung, so werden zunächst die flexiblen Gruppen im Molekül in Bewegung gebracht. Beim Erreichen des Schmelzpunktes vergrößert sich zwar der Abstand zwischen den parallel angeordneten Molekülen, jedoch bleibt die Orientierungsfernordnung erhalten. Diese erhaltene Orientierungsordnung ist entscheidend für die sonst nur aus Festkörpern bekannten physikalischen Eigenschaften.

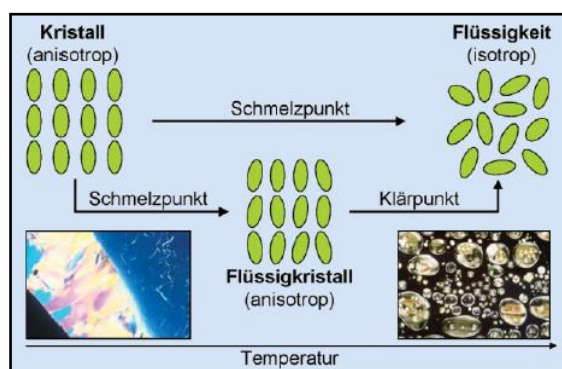


Abb. 11: Molekulare Ordnung einer flüssigkristallinen Substanz in Abhängigkeit der Temperatur.^[36]

2.8. Chirale Dotierstoffe

Chirale Gastmoleküle werden in sehr geringen Konzentrationen in einer nicht-chiralen flüssigkristallinen Phase eingesetzt (1 mol%), um gleichmäßig verdrehte Zellen zu generieren. Trotz dieses minimalen Anteils besitzen chirale Dotierstoffe einen hohen Stellenwert in der Forschung, da diese Moleküle Chiralitätseffekte verursachen und somit Materialanwendungen ermöglichen. Ein Dotierstoffmolekül wird als chiral bezeichnet, wenn es sich nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen lässt. Grundlegend unterscheidet

man zwischen vier Arten von Chiralität mit den folgenden Merkmalen: Stereogenes Zentrum, axial (Kumulene, Biphenyle, Binaphthyle), planar (Cyclophane) und helikal (Helicene).

Die eingesetzten chiralen Moleküle sollten in der Regel eine gute Löslichkeit in der flüssigkristallinen Mischung aufweisen sowie photochemisch stabil und farblos sein. Weiterhin sollte der enantiomerenreine chirale Dotierstoff eine hinreichend hohe Racemisierungsbarriere besitzen. Das Verdrillungsvermögen und die Windungsrichtung der generierten Helix sind stark abhängig vom molekularen Aufbau und der Geometrie des Dotierstoffs. Weiterhin wird angenommen, dass strukturelle Ähnlichkeiten zwischen chiraalem Gastmolekül und der nematischen Phase den Chiralitätstransfer verbessern und somit das Verdrillungsvermögen erhöhen.

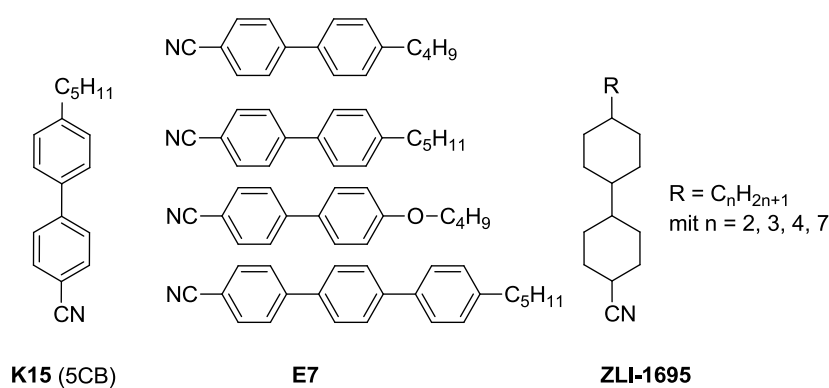


Abb. 12: Achirale flüssigkristalline Phasen, in denen das Verdrillungsvermögen von chiralen Dotierstoffen bestimmt wird.

Typische chirale Dotierstoffe können strukturell in vier Klassen unterteilt werden.^[39] Die einfachste Klasse beinhaltet chirale Moleküle, welche mit mesogenen Gruppen funktionalisiert werden. Dies erhöht zum einen die Löslichkeit des Dotierstoffs in der flüssigkristallinen Wirtphase und zum anderen die intermolekularen Wechselwirkungen.

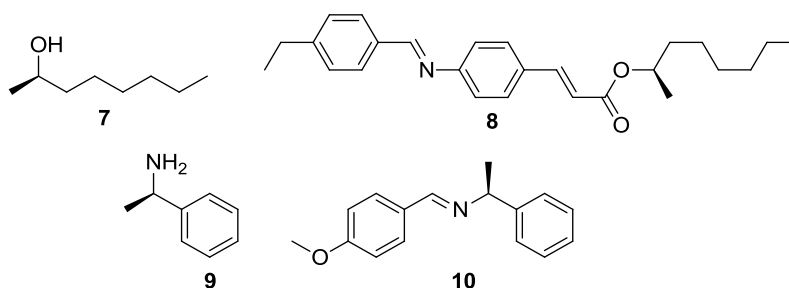


Abb. 13: Mesogene Funktionalisierung von einfachen Alkoholen und Aminen

Moleküle, bei denen die Chiralität auf ein stereogenes Zentrum zurückzuführen ist, besitzen in der Regel ein kleines Verdrillungsvermögen. So zeigen die Strukturen **7** und **9** ein Verdrillungsvermögen in MBBA von 0,8 und 0 μm^{-1} . Nach Funktionalisierung mit mesogenen

Gruppen erhält man die chiralen Strukturen **8** und **10**, welche nun eine HTP von 19,4 und 17,1 μm^{-1} besitzen.

Die zweite Klasse besteht aus chiralen Metallkomplexen. Diese Verbindungen besitzen entweder ein Metallatom, welches an einen chiralen Liganden koordiniert oder ein chirales Metallzentrum. Abbildung 14 verdeutlicht, dass die Interaktion eines chiralen Dotierstoffs durch die Zugabe einer Komplexverbindung verbessert werden kann.^[40] Während der Tris(pyridyl)amin-Ligand ein sehr schwaches Verdrillungsvermögen aufweist, bewirkt die Komplexbildung mit Cu(I)(PF₆) einen drastischen Anstieg in der HTP. Auch Cu(II)(ClO₄)(PF₆) kann das Verdrillungsvermögen gegenüber dem Liganden verzehnfachen. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die reduzierte konformationelle Flexibilität und die propellerartige Struktur dieser Verbindungen zurückzuführen.

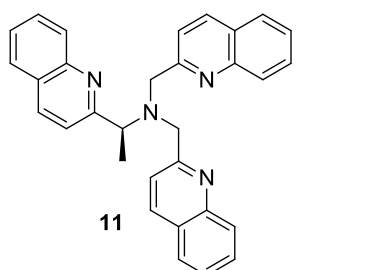
	β [μm^{-1}] (MBBA)
	11 +2,2
	11 · Cu(I)(PF ₆) -67
	11 · Cu(II)(ClO ₄)(PF ₆) -23,7

Abb. 14: Erhöhung des Verdrillungsvermögens durch Metallkoordination.

Weiterhin sind in der Literatur C₂-symmetrische Ruthenium-Diketon-Komplexe^[41] mit Verdrillungsvermögen von bis zu 150 μm^{-1} sowie Titankomplexe mit HTP's zwischen 480 und 740 μm^{-1} bekannt.^[42]

Die dritte Klasse enthält vicinale Diolen und verwandte Strukturen. Die auf 1,2-Diolen basierenden Verbindungen, wie zum Beispiel TADDOLe und 4,5-Diaryl-1,3-dioxolane, sind effiziente chirale Dotierstoffe. Insbesondere die sogenannten TADDOLe (**12**), welche sich von der Struktur der Weinsäure ableiten, zeigen überdurchschnittlich hohe HTP-Werte (zwischen 100 und 400 μm^{-1}).^[43,44] Im Fall von Ar = 2-Naphthyl und R₁, R₂ = 2,2'-Biphenyl (**13**) wurde sogar von einem Verdrillungsvermögen von 534 μm^{-1} im host 5CB berichtet.

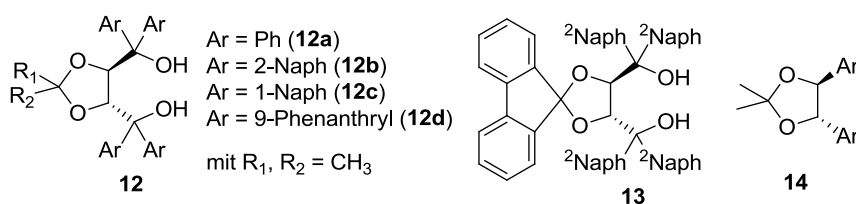
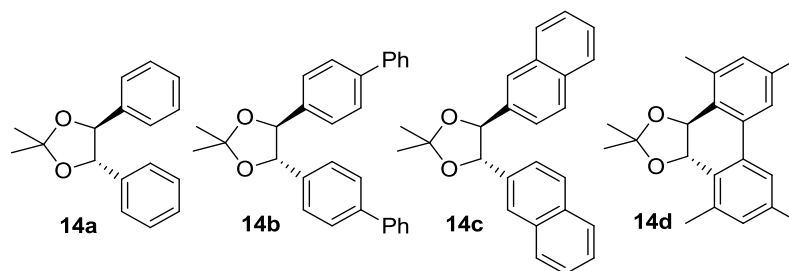


Abb. 15: Strukturen der TADDOLe (**12**, **13**) und 4,5-Diaryl-1,3-dioxolane (**14**).

Die 4,5-Diaryl-1,3-dioxolane (**14**) induzieren mit ähnlichen aromatischen Gruppen weniger stark verdrillte cholesterische Phasen.^[7]



	12a	12b	12c	12d	13	14a	14b	14c	14d
β [μm^{-1}] (5CB)	+100	+187	+213	+310	+534	-18	-58	-36	-101

Abb. 16: Strukturen der 4,5-Diaryl-1,3-dioxolane und HTP-Werte aller 1,2-Diol-Derivate.

Interessanterweise besitzt **14a** nur ein Verdrillungsvermögen von $\beta = -5,4 \mu\text{m}^{-1}$ in MBBA. Dieses Ergebnis legt nahe, dass die molekulare Struktur des Dotierstoffs dem Wirtsystem sehr ähnlich sein sollte. Aufgrund identischer Kern-Kern-Abstände kann das Gastmolekül **14a** mit dem Wirtmolekül 5CB eine starke strukturelle Interaktion (π - π -Wechselwirkung) ausüben.

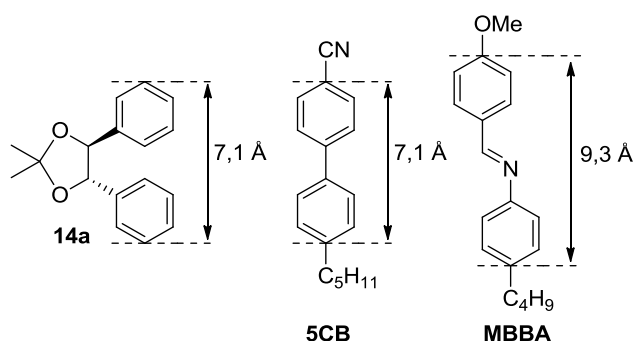
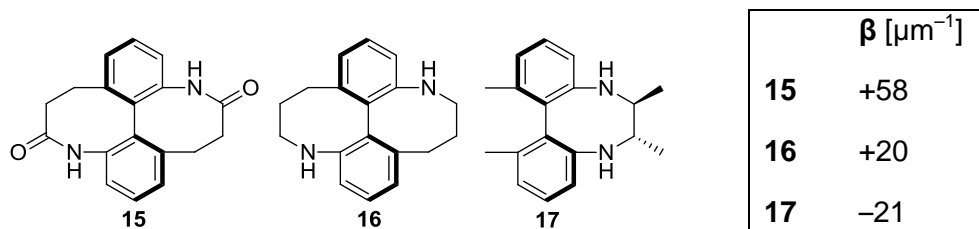
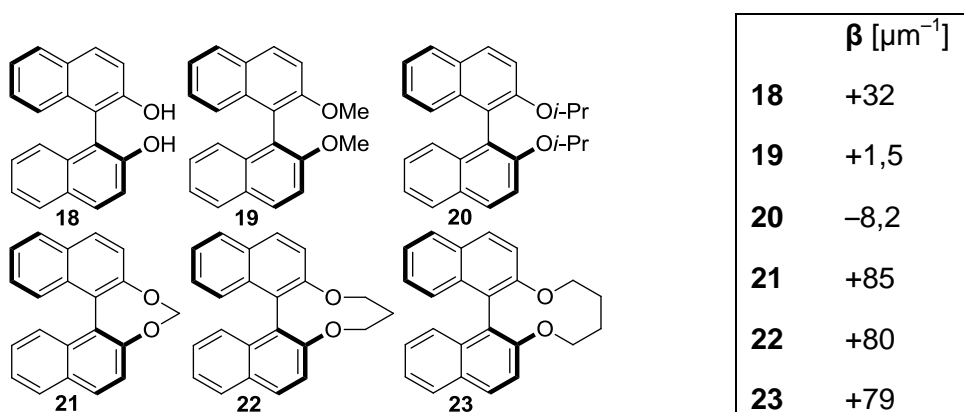


Abb. 17: Vergleich der Aryl-Aryl-Abstände in **14a** mit **5CB** und **MBBA**.

Die Moleküle der vierten Klasse haben die Gemeinsamkeit, dass sie eine axiale Chiralität aufweisen. Dabei handelt es sich um Verbindungen wie zum Beispiel Biphenyle, Binaphthyle, Biphenanthryle oder Helicene. Diese Strukturen sind sehr gut erforscht und bekannt für ihr starkes Verdrillungsvermögen. Chirale Biphenylstrukturen zeigen mittelhohe HTP-Werte.

Abb. 18: Verdrillungsvermögen von verbrückten Biphenylen in E7.^[7]

Wesentlich populärer sind die 1,1'-Binaphthylverbindungen. Insbesondere verbrückte Binaphthyle weisen meist höhere Verdrillungsvermögen auf als unverbrückte, was wiederum auf die Rigidität dieser Strukturen zurückzuführen ist. Weiterhin ist das Verdrillungsvermögen von unverbrückten wie verbrückten 1,1'-Binaphthylen stark abhängig vom Diederwinkel (Winkel zwischen den beiden Aryleinheiten).^[45,46] So kann zum Beispiel auch eine unverbrückte Binaphthylstruktur wie **18** eine relativ hohe HTP erzielen, da diese im Vergleich zu anderen unverbrückten Binaphthylen einen kleineren Diederwinkel besitzt. Dies kann mit dem Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Strukturen mit einem Diederwinkel zwischen 50 und 55° erzielen besonders hohe HTP-Werte. Interessanterweise besteht auch eine eindeutige Korrelation zwischen absoluter Konfiguration des verbrückten 1,1'-Binaphthyls und der Helizität der induzierten cholesterischen Phase.^[7] So induzieren verbrückte Binaphthyle mit (*R*)-Konfiguration eine linksgängige Helizität (*M*) der cholesterischen Phase und verbrückte Binaphthyle mit (*S*)-Konfiguration eine rechtsgängige Helizität (*P*). Dagegen induzieren unverbrückte Binaphthyle Helizitäten unterschiedlicher Vorzeichen (siehe Verbindung **20** in Abb. 19).^[45] Die Vorzeichenumkehr wurde speziell bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen beobachtet, wenn sich in 2,2'-Position sterisch anspruchsvolle Reste wie beispielsweise Bromatome oder Isopropoxygruppen befinden.

Abb. 19: Verdrillungsvermögen von Binaphthylen in 5CB.^[39]

Auch bei diesen Verbindungen wird angenommen, dass der Chiralitätstransfer umso wirkungsvoller ist, wenn sich Gast- und Wirtmolekül strukturell sehr ähneln. So sollte ein Dotierstoff mit Binaphthylstruktur besonders gut mit LC-Verbindungen wie zum Beispiel 5CB

in Interaktion treten. Dabei wird in den meisten Modellen davon ausgegangen, dass sich der Dotierstoff parallel zum Wirtmolekül über π - π -Wechselwirkungen anordnet.^[47] Die damit generierte Helizität wird auf das nächste Wirtmolekül übertragen und dieses überträgt die chirale Information auf das nächste usw..

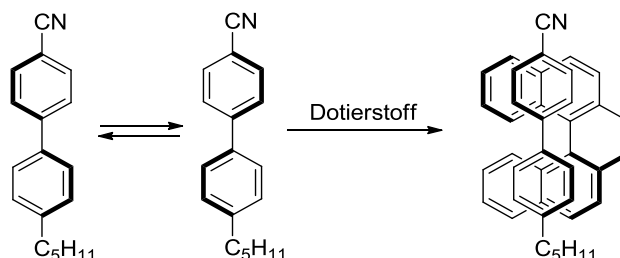


Abb. 20: Annahme zur Übertragung der Chiralität des Dotierstoffs auf die nematische Phase mit Biphenylgrundstruktur.^[47]

Sehr eindrucksvolle HTP-Werte konnten mit 1,1'-Binaphthylen generiert werden, wenn diese in den Positionen 2,2' und 6,6' mesogene Flügelgruppen enthielten.^[48] Die chiralen Dotierstoffe zeigen in der äquimolaren Mischung **27/28** HTP's mit 171 (**24**), 510 (**25**) und 757 (**26**) μm^{-1} . Dieses erstaunlich hohe Verdrillungsvermögen ist sowohl auf die Rigidität dieser Verbindungen zurückzuführen sowie auf die Tatsache, dass die mesogenen Gruppen der Dotierstoffe den Wirtmolekülen sehr ähneln.

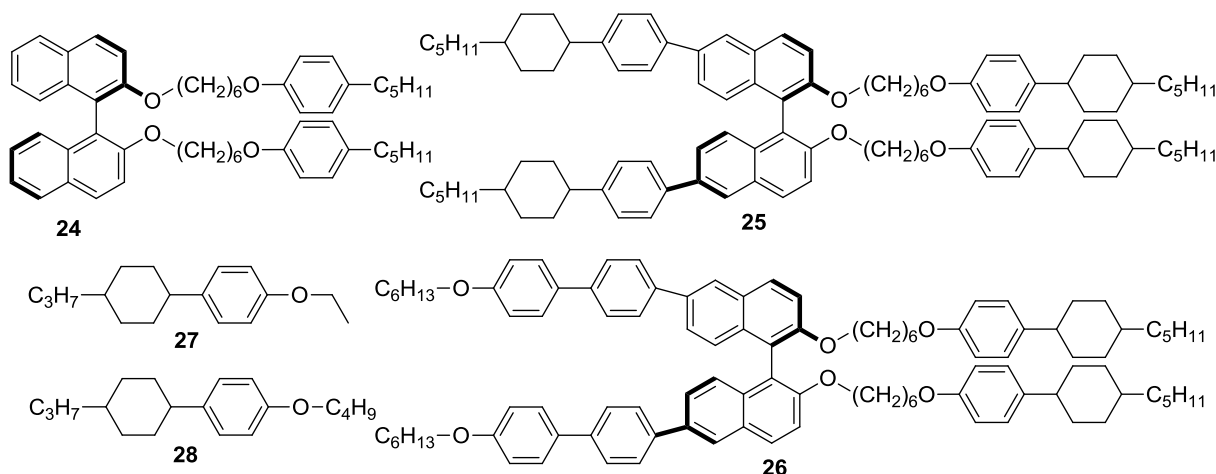


Abb. 21: 2,2'-Disubstituierte (**24**) und 2,2',6,6'-tetrasubstituierte Binaphthylstrukturen (**25**, **26**) in der äquimolaren LC-Mischung **27** und **28**.

Weiterhin sind zahlreiche verbrückte Binaphthyle bekannt und in flüssigkristallinen Mischungen untersucht, welche in den Positionen 6,6' und 7,7' substituiert sind.^[49,50,51] Weitere Verbindungen mit C_2 -Symmetrie, welche als Dotierstoffe in flüssigkristallinen Phasen untersucht wurden, sind 4,4'-Biphenanthrylderivate und deren strukturell verwandten Helicene.^[52] Sowohl verbrückte als auch unverbrückte 4,4'-Biphenanthryle zeigen

vergleichbare HTP-Werte. Die nur aus kondensierten Benzolringen bestehende Verbindung **33** besitzt im gleichen Host eine mittelhohe HTP. Die Verbindungen **32**, **33** und **34** weisen eine linksgängige Helizität auf und induzieren cholesterische Phasen gleichen Vorzeichens.

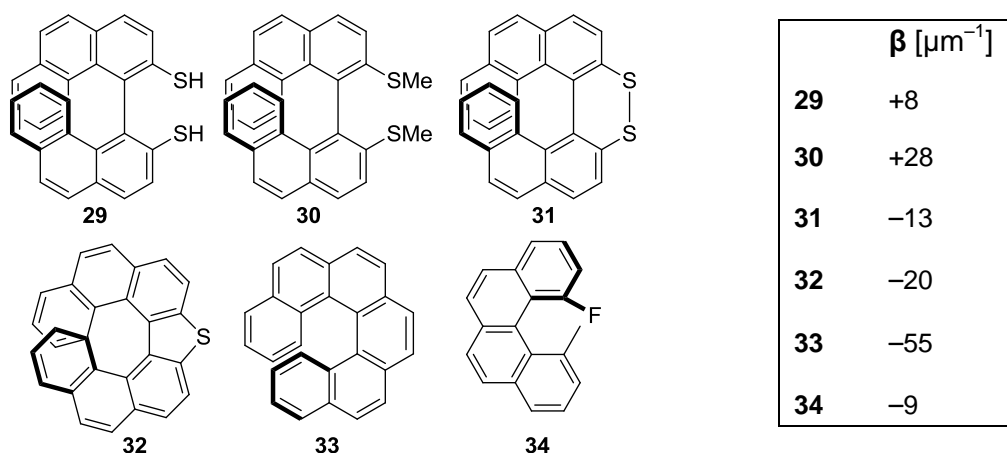


Abb. 22: Verdrillungsvermögen von 4,4'-Biphenanthrylen (**29-32**) und Helicen (**33, 34**) in E7.

2.9. Theoretische Modelle zur chiralen Induktion

Der Chiralitätstransfer des chiralen Dotierstoffs auf die flüssigkristalline Wirtphase wird als chirale Induktion bezeichnet. Die resultierende Größe der Ganghöhe sowie ihr Vorzeichen sind stark abhängig von der Art und Konzentration des chiralen Gastmoleküls. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Wirtphase selbst. Seit den 1960er Jahren wurde versucht die Wechselwirkung zwischen Dotierstoff und Wirtmolekülen mathematisch zu beschreiben, um eine Voraussage über Vorzeichen und Größe der Ganghöhe zu treffen.

Die Ansätze beruhten dabei auf chiralen dispersiven Wechselwirkungen^[53,54] und orientierten sich an die molekular-statistische Theorie von Maier-Saupe.^[55] Die Dispersions-Wechselwirkungsenergien zwischen zwei anisotropen, optisch aktiven Molekülen berücksichtigten dabei sowohl Dipol-Dipol- als auch Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen. Desweiteren wurde angenommen, dass auch sterische chirale Wechselwirkungen bei der Ausbildung einer cholesterischen Helix eine wichtige Rolle spielen. In diesem Ansatz werden die chiralen Verbindungen als schraubenähnliche Moleküle angesehen, die in gepackter Form eine Helix bilden können.^[56] Dieses Konzept wurde auch auf induzierte cholesterische Phasen übertragen. In diesem Modell geht man davon aus, dass sich die chiralen Gastmoleküle mit ihrer Moleküllängsachse parallel zur Moleküllängsachse der nematischen Phase anordnen und somit eine Störung bzw. Verdrillung verursachen.^[57] Aus heutiger Sicht gelten die Konzepte von Nordio und Kuball als verlässliche Modelle, um zum einen die

Wechselwirkung zwischen chiralem Dotierstoff und nematischer Phase zu beschreiben und zum anderen die HTP zu berechnen.

Das Modell nach Nordio basiert auf der Annahme, dass die Wechselwirkungen ausschließlich über die Oberfläche des chiralen Dotierstoffs transferiert werden.^[46,58] Dabei wird die nematische Phase als Lösungsmittel betrachtet, in welches das chirale Gastmolekül eingetragen wird. Um die Oberflächeneigenschaften des chiralen Gastmoleküls zu beschreiben, muss die Molekülform anhand tensorieller Größen interpretiert werden. Der „surface“-Tensor (T) beschreibt die Orientierbarkeit des Moleküls und der „helicity“-Tensor (Q) die Chiralität. Mittels dieser beiden Tensoren kann nun ein Chiralitätsparameter (χ) errechnet werden, welcher die Chiralität der Molekülform beschreibt.^[59,60] So besitzt das chirale 1,1'-Binaphthyl mit zwei zueinander verzerrten aromatischen Einheiten einen 375-mal größeren Chiralitätsparameter als das sphärische chirale Molekül 1-Bromo-1-fluoro-ethan. Mechanistisch gesehen übt die chirale Oberfläche des Gastmoleküls ein Drehmoment auf den lokalen Direktor der nematischen Phase aus. Dieser Effekt breitet sich nun durch elastische Kräfte über das gesamte nematische Medium aus. Der mathematische Ausdruck für die HTP folgt aus dem Orientierungspotential der nematischen Phase und beschreibt die Wechselwirkung zwischen Dotierstoff und Wirtphase:

$$\beta = \frac{RT\varepsilon Q}{2\pi K_{22}V_m} \quad (5)$$

R ist die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, ε das Orientierungsvermögen der Wirtphase, Q der Chiralitäts- und Ordnungsparameter, K_{22} die Verdrillungskonstante und V_m das molare Volumen der Wirtphase.

Die Arbeiten von Kuball konzentrieren sich bei der mechanistischen Beschreibung der chiralen Induktion auf die gleichen Eigenschaften des Dotierstoffs.^[61,62,63] Diese sind die äußere Gestalt und Orientierung des Dotierstoffs bezüglich des lokalen Direktors. Die chirale Induktion wird in zwei Teilprozesse unterteilt: Den intramolekularen und intermolekularen Chiralitätstransfer. Bei dem intramolekularen Chiralitätstransfer handelt es sich um die Übertragung der Chiralität vom chiralen Zentrum auf das ganze Dotierstoffmolekül. Das bedeutet, dass sich die Chiralität ausgehend von einem stereogenen Zentrum auf achirale Teile im Molekül ausbreitet und so chirale Konformere gebildet werden. Diese chiral-deformierten Konformere übertragen dann im intermolekularen Chiralitätstransfer die Chiralität auf die flüssigkristalline Phase. Experimentell konnte beobachtet werden, dass eine starke Abhängigkeit zwischen der mittleren Orientierung des Dotierstoffs und der HTP besteht. Kuball schlägt vor, chirale Verbindungen allgemein in drei Klassen einzuteilen: Klasse A: Verbindungen mit einem stereogenen Zentrum oder mit mehreren weit voneinander entfernten stereogenen Zentren; Klasse B: Verbindungen mit mehreren

stereogenen Zentren die nicht unabhängig voneinander wirken; Klasse C: Ganzheitlich chirale Moleküle mit inhärenter Dissymmetrie. Bei der Untersuchung von Aminoanthrachinonen (Klasse A, achiraler Anthrachinon-Grundkörper mit chiralen Substituenten) mittels chiroptischer Methoden erhält man Hinweise auf den intramolekularen Chiralitätstransfer. Beim Vergleich verschiedener Mono- und Bis-Aminoanthrachinone zeigt sich, dass die Orientierung des Moleküls sowohl eine Auswirkung auf das Vorzeichen als auch auf die Größe der HTP hat. Die mathematische Beschreibung der chiralen Induktion leitet sich aus der Beschreibung des anisotropen Zirkulardichroismus ab.

2.10. Intermolekulare Wechselwirkungen

Intermolekulare Wechselwirkungen bestimmen die Eigenschaften von einfachen Systemen wie Wasser oder von komplexen Strukturen wie Proteinen.^[64] Beispielsweise siedet Wasser mit einer Masse von nur 18 g mol^{-1} bei 100 °C , dagegen besitzt Diethylether mit einer viermal so schweren Masse (74 g mol^{-1}) einen Siedepunkt von 35 °C . Wechselwirkungen zwischen Molekülen werden in anziehende und abstoßende Kräfte unterteilt. Weiterhin wird zwischen Dipol-Dipol- und Van-der-Waals-Kräften unterschieden. Bei Dipol-Dipol-Wechselwirkungen handelt es sich um elektrostatische Kräfte. Diese treten auf, wenn ein polares Molekül ein permanentes Dipolmoment aufweist. Dieses Dipolmoment entsteht durch die Elektronegativitätsdifferenzen der Atome im Molekül (Beispiel: HCl). Eine weitere elektrostatische Wechselwirkung ist die Wasserstoffbrückenbindung. Diese anziehende Wechselwirkung besteht zwischen einem kovalent gebundenen Wasserstoffatom und einem freien Elektronenpaar eines elektronegativen Atoms. Van-der-Waals-Kräfte treten zwischen ungeladenen Atomen oder Molekülen auf und besitzen eher schwache Wechselwirkungsenergien. Der anziehende Teil der Van-der-Waals Wechselwirkung wird als London-Kraft oder Londonsche Dispersionswechselwirkung bezeichnet. Diese Dispersionswechselwirkungen treten zwischen allen Arten von Molekülen auf und entstehen durch spontane Polarisierung eines Teilchens und dem dadurch induzierten Dipol. Je größer die Polarisierbarkeit (Deformierbarkeit der Elektronenhülle) eines Moleküls ist, desto größer ist das induzierte Dipolmoment und somit auch die Stärke der Dispersionswechselwirkung. Dispersionswechselwirkungen werden meist unterschätzt, da die Wechselwirkungsenergie als relativ schwach angesehen wird (1 kcal mol^{-1}). Jedoch kann sich diese Energie beträchtlich erhöhen, wenn man die Wechselwirkung zwischen größeren molekularen Systemen untersucht. So können Dispersionswechselwirkungen gezielt zur thermischen Stabilität von chemischen Verbindungen beitragen.^[65]

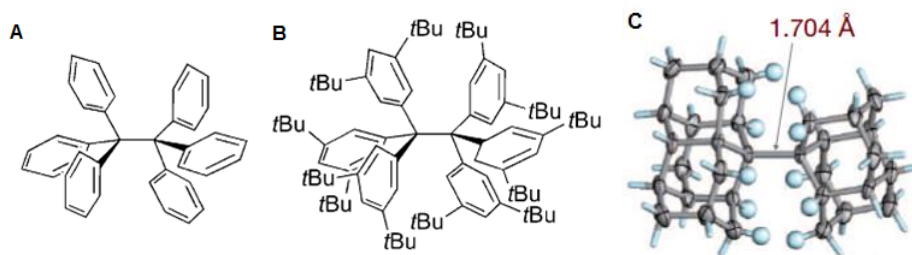


Abb. 23: Unstabiles Hexaphenylethan (A), stabiles all-*meta-tert.*-Butylderivat (B), Triamantan-Diamantan-Addukt (C) mit der längsten bekannten C-C-Bindung.

Anhand eines stabilen und isolierbaren Hexaphenylethanderivats (Struktur **B** in Abb. 23) konnte gezeigt werden, dass sterisch anspruchsvolle *tert.*-Butylgruppen eine außergewöhnlich stabilisierende Wirkung besitzen. Ein weiteres schlagendes Beispiel ist die extrem lange C-C-Bindung in Diamantoid-Dimeren, welche durch Dispersionskräfte stabilisiert wird (siehe Struktur **C** in Abb. 23).^[66]

2.11. Helicene

Helicene besitzen aufgrund von sterischer Repulsion chirale spiralartige Molekülstrukturen. Der Name dieser Stoffgruppe leitet sich von dem Begriff „Helix“ ab. Helicene sind polycyclische aromatische Verbindungen mit nicht-planaren Gerüst, welche durch winkelförmige *ortho*-Anellierung entstehen.^[67] Besteht das anellierte System aus mehreren Ringen mit je zwei gemeinsamen Atomen, so ist es *ortho*-anelliert. Besitzt es zusätzlich auch innenliegende C-Atome, so ist es *ortho*- und *peri*-annelliert.^[68] Schon im Jahre 1903 entdeckten Meisenheimer und Witte die ersten Helicenverbindungen, wie zum Beispiel 1,1'-Dinaphtho-2,2'-imin.^[69] Es dauerte jedoch einige Jahrzehnte bis die Forschung an Helicen weiterverfolgt wurde. Den Startschuss lieferte Newman et. al mit der Synthese von Hexahelicen sowie dessen Racematspaltung in den 1950er Jahren.^[70] Newman vereinfachte auch die Nomenklatur dieser Verbindungen und schlug den systematischen Namen Hexahelicen bzw. [6]Helicen für Phenanthro[3,4-c]phenanthren vor.^[67] Die Zahl in der eckigen Klammer bezeichnet dabei die Anzahl der aneinander kondensierten Benzolringe. Eine Helicenverbindung ist ein racemisches Gemisch, somit liegen zwei Enantiomere im Verhältnis von 1:1 vor. Das eine Enantiomer besitzt eine linksdrehende (*M*)- und das andere Enantiomer eine rechtsdrehende (*P*)-Helizität bzw. Windungsrichtung. Zahlreiche neue Helicene wurden nun synthetisiert und untersucht. Dabei zeigte sich, dass Helicene bemerkenswerte Eigenschaften besitzen, welche für eine Vielzahl von Anwendungen interessant sein können. Dazu zählen unter anderem Flüssigkristalle, Farbstoffe,

Polymermaterialien und biologische Anwendungen.^[67] Die einzigartige Struktur dieser Verbindungen und die damit verbundenen spektroskopischen und optischen Eigenschaften weckten ein großes Interesse für geeignete Synthesewege. Jedoch war die synthetische Zugänglichkeit für lange Zeit auf wenige Ansätze beschränkt.^[71,72] Der klassische Herstellungsweg beruhte auf der oxidativen Photocyclisierung von Stilbenen.^[73] Erst mit Beginn der 1990er Jahre konnte gezeigt werden, dass auch Diels-Alder-Reaktionen Helicenderivate hervorbringen können. Durch die Reaktion von *p*-Divinylbenzol und *p*-Benzochinon konnten [5]Helicenchinone erhalten werden.^[74] Erst 1999 wurde ein weiterer nicht-photochemischer Ansatz veröffentlicht. Dieser beschrieb die Synthese von [5]- und [7]Helicen, welches über eine Carbenoid-Kupplung erzeugt wurde.^[75]

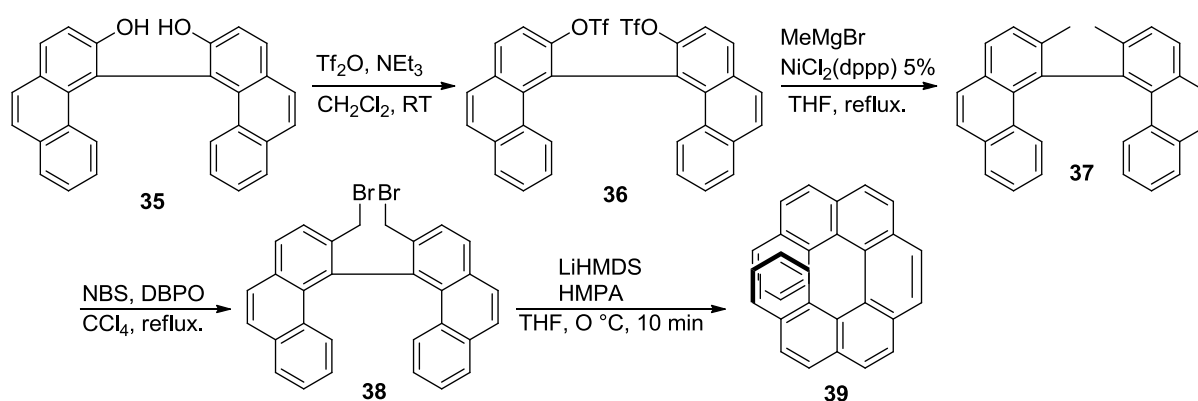


Abb. 24: Synthese von [7]Helicen (39).

Ein weiterer wichtiger Fortschritt zur Erzeugung unterschiedlich substituierter [5]-, [6]- und [7]Helicene konnte durch die von Harrowven et al. eingeführte radikalische Tandemcyclisierung erreicht werden.^[76] Weitere sehr interessante Ansätze zur Synthese von [5]-, [6]- und [7]Helicenen lieferten Starý et al..^[77,78,79,80,81] Die Darstellungen basieren auf einer Cobalt- oder Nickel-katalysierten [2+2+2]Cycloisomerisierung eines Triin-Intermediats und ermöglicht die Generierung von funktionalisierten Helicenen sowie Heterohelicenen.

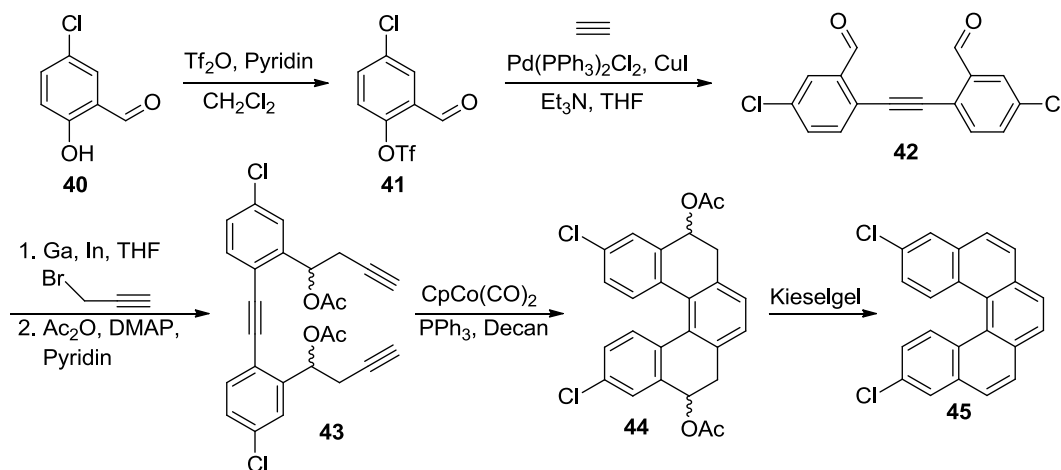


Abb. 25: Beispielhafte Synthese eines [5]Helicenderivats durch [2+2+2]Cycloisomerisierung.^[79]

Eine große Herausforderung in der Helicenchemie ist die enantioselective Synthese von Helicenderivaten. Jedoch existieren auch hier einige Beispiele, die im weiteren Verlauf beschrieben werden. Durch die Arbeiten von Carreno und Urbano konnten enantioselective Synthesen zur Herstellung von Dihydro[5]Helicenchinonen und -bischinonen sowie Dihydro- und Tetrahydro[4]Helicenchinonen entwickelt werden.^[82,83] Physikalische Untersuchungen dieser chiralen Verbindungen zeigen moderate bis mittelhohe HTP-Werte. Einen weiteren asymmetrischen Ansatz zur Synthese helikaler Moleküle zeigten Starý et al.. Sie lieferten einen allgemeinen Ansatz, um chirale [5]-, [6]- und [7]Heterohelicene durch [2+2+2]Cycloisomerisierung mit hervorragenden Diastereoselektivitäten zu generieren.^[84]

2.11.1. Stabilität von Helicen

Helicene können aufgrund ihrer axialen Chiralität (*M*)- oder (*P*)-Helizität aufweisen. Liegt ein Racemat vor, so besteht das Gemisch aus beiden Enantiomeren im Verhältnis 1:1. Ein charakteristisches Merkmal eines enantiomerenreinen Helicens ist die thermische Stabilität bzw. die damit verbundene Racemisierung. Bei einem klassischen unsubstituierten Helicen verläuft die Helixinversion über einen C_s -symmetrischen Übergangszustand (siehe Abb. 26).^[85]

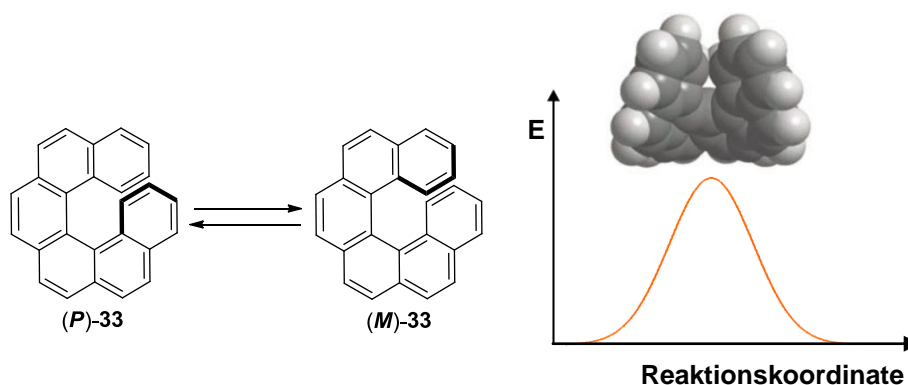


Abb. 26: Racemisierung von [6]Helicen (**33**) und Darstellung des sattelförmigen Übergangszustands.

[6]Helicen besitzt eine Racemisierungsbarriere (ΔG^\ddagger_{rac}) von 36 kcal mol^{-1} und kann somit als Enantiomer bei Raumtemperatur stabil vorliegen.^[70,86] Um die Racemisierungsbarriere weiter zu erhöhen, können Substituenten an den terminalen Benzolringen eingeführt werden. [6]Helicen besitzt eine Racemisierungshalbwertszeit ($t_{1/2}$) von 13,4 min bei $221,7^\circ\text{C}$.^[87] Führt man nun zwei Methylsubstituenten an den Positionen 1 und 1' ein, so erhöht sich $t_{1/2}$ auf bemerkenswerte 444 min bei 290°C .^[88] Einen eher kleineren Effekt kann man bei in 2-Position substituierten [6]Helicen beobachten. Mit abnehmender Anzahl an kondensierten Benzolringen wird die Struktur zunehmend planarer.

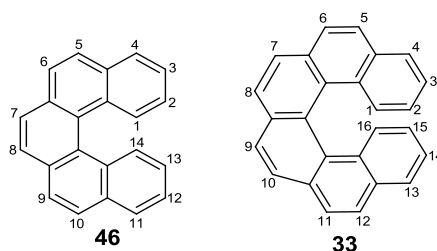


Abb. 27: Positionsnummerierung von [5]Helicen (**46**) und [6]Helicen (**33**).

Somit wird auch die Racemisierung aufgrund fehlender sterischer Repulsion begünstigt. Deshalb racemisieren [5]Helicen ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{rac}} = 24,1 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[86], [4]Helicen und [3]Helicen bereits bei Raumtemperatur. Jedoch existieren auch hier einige stabile Derivate, wenn diese an den entsprechenden *ortho*-Positionen funktionelle Gruppen enthalten. [5]Helicenderivate können als stabile Enantiomere bei Raumtemperatur vorliegen, wenn sie zum Beispiel eine Methylgruppe in 1-Position enthalten.^[89] Verbindung **34** wäre ein gutes Beispiel für ein stabiles [4]Helicen. Mit der Einführung von Alkylsubstituenten konnte auch die Isomerisierung von helikalen Phenanthrenen beeinflusst werden.^[90] Sogar [2]Helicene sind in der Literatur nicht unbekannt. Da die Isomerisierung maßgeblich vom Raumbedarf der Substituenten abhängt, untersuchten Anderson und Franck 1,8-di(*tert.*-butyl)-substituierte Naphthalinderivate mittels dynamischer NMR-Messmethoden. Sie bestimmten eine Enantiomerisierungsbarriere von $22,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[91] Mit der Verwendung von noch sperrigeren Substituenten, konnte eine Racemisierungsbarriere von $29,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ erzielt werden. Bei dieser bei Raumtemperatur stabilen [2]Helicenverbindung handelt es sich um ein 1,8-Di(1-adamantyl)naphthalin.^[92] Die Adamantylsubstituenten in 1- und 8-Position zwingen das Naphthalinderivat zur starken Verzerrung, woraus diese für [2]Helicene ungewöhnlich hohe Racemisierungsbarriere resultiert.

3. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neuartige chirale Dotierstoffe für nematische und idealerweise für Blaue Phasen entwickelt werden. Die Weiterentwicklung von flüssigkristallinen Systemen ist von großer Bedeutung, um kostengünstigere Displays mit verbesserten Bildqualitäten und schnelleren Schaltzeiten zu realisieren. Im Fokus dieser Arbeit steht die Synthese neuer Verbindungen und die anschließende Bestimmung des Verdrillungsvermögens mittels Grandjean-Cano-Methode in der nematischen Phase MLC-6260 der Firma Merck. Dieser sogenannte Host besteht aus 16 verschiedenen flüssigkristallinen Verbindungen und fand in der Vergangenheit Anwendung in TN-Zellen. Insofern ist MLC-6260 ein repräsentatives Medium, um die chiralen Dotierstoffe auf ihre Verdrillungseigenschaften zu untersuchen. Wie dem theoretischen Teil zu entnehmen ist, sind Biphenyle, Binaphthyle oder TADDOLe die bekanntesten und am meisten untersuchten Dotierstoffe mit hoher HTP. Meistens relativieren sich jedoch die in der Literatur angegebenen HTP-Werte, wenn diese in komplexeren LC-Mischungen vermessen werden. So zeigt beispielsweise ein chirales TADDOL-Derivat in MLC-6260 einen viermal kleineren HTP-Wert als in K15 oder ZLI-1695.^[93] Ziel dieser Arbeit ist es, neue chirale Dotierstoffe zu synthetisieren, die bisher noch nicht in flüssigkristallinen Phasen untersucht wurden. Dabei werden die Zielmoleküle auf nicht-enantioselektiven Syntheserouten hergestellt und nachträglich in die entsprechenden Enantiomere aufgetrennt. Die Auftrennung erfolgt mit Hilfe von präparativer HPLC auf einer chiralen stationären Phase. Diese Technik ermöglicht den Zugang von enantiomerenreinen Produkten aus racemischen Gemischen in kleinen Maßstäben (< 5 g). Folgende Syntheseprojekte sollen bearbeitet werden:

1. Helicene

Verglichen mit Biphenylen, Binaphthylen oder TADDOLen wurde über Helicene und helicenartige Strukturen als chirale Dotierstoffe in flüssigkristallinen Phasen verhältnismäßig wenig berichtet.^[17,52,94] Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den sehr effizienten Binaphthylstrukturen könnten insbesondere [5]Helicen-Derivate geeignete Dotierstoffe sein. Allerdings sind nur [5]Helicene als chirale Dotierstoffe verwendbar, wenn diese als Enantiomere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur stabil vorliegen. Um die in 2.11.1. beschriebene Racemisierungsbarriere von **46** deutlich zu erhöhen, sollte eine Funktionalisierung am ehesten in den Positionen 1 und 14 oder 2 und 13 durchgeführt werden. 1-substituierte und 1,14-disubstituierte [5]Helicene sind in der Literatur nicht

unbekannt, jedoch ist die Funktionalisierung eher eingeschränkt.^[89,95] Außerdem soll eine Syntheseroute verwendet werden, die nicht auf photochemischen Cyclisierungen beruht, um eine hohe Regioselektivität zu gewährleisten. Aus diesem Grund erscheint die durch Gingras und Dubois veröffentlichte Synthese zur Herstellung von [5]- und [7]Helicen geeignet, um entsprechende Derivate zu generieren.^[75] Um beispielsweise [5]Helicen über diese Methode herzustellen, wird das kommerziell erhältliche 1,1'-Bi-2-naphthol (**48**) benötigt. **48** ist sowohl in racemischer als auch in enantiomerenreiner Form erhältlich.

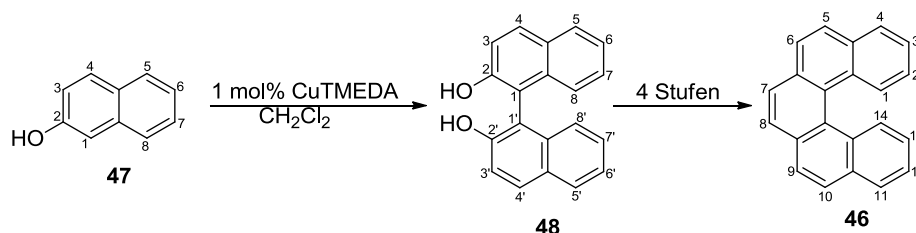


Abb. 28: Synthese von [5]Helicen (**46**) ausgehend von 1,1'-Bi-2-naphthol (**48**).

Jedoch sind die Funktionalisierungsmöglichkeiten dieses Ausgangsmaterials eingeschränkt. So führt beispielsweise die Bromierung von **48** zu 6,6'-Dibromo-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl.^[96] Allerdings könnte die Vorstufe von **48** funktionalisiert oder variiert werden und in einer anschließenden oxidativen Kupplung zum Binaphthol-Derivat reagieren.^[97] Zwar kann keine Funktionalisierung in 8-Position von **47** vorgenommen werden, um 1,14-disubstituierte [5]Helicene zu generieren, jedoch könnten durch die Verwendung von kommerziell erhältlichem 2,7-Dihydroxynaphthalin (**49**) 2,13-disubstituierte [5]Helicene zugänglich sein. **49** kann in einer Appel-Reaktion in das entsprechende 7-Bromo-2-naphthol^[98] (**50**) überführt werden oder auch durch Veretherung an einem einzelnen O-Atom geschützt werden. Somit könnten verschiedene Substituenten direkt oder im weiteren Syntheseverlauf eingeführt werden (siehe Abb. 29).

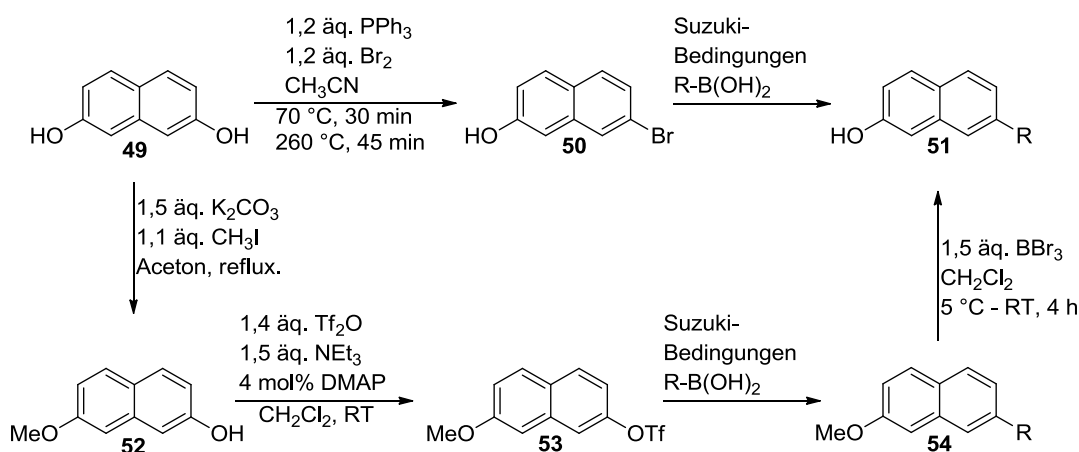


Abb. 29: Synthese des Vorläufermoleküls **51**.

2,13-disubstituierte [5]Helicene sind zwar dafür bekannt, eher vergleichbare Racemisierungsbarrieren wie unsubstituierte [5]Helicene aufzuweisen, jedoch wurde hier nur der Einfluss von funktionellen Gruppen mit einem kleinen Raumbedarf untersucht.^[86] Diese Tatsache macht es besonders reizvoll, 2,13-disubstituierte [5]Helicene zu entwickeln, welche als Enantiomere oberhalb der Raumtemperatur stabil vorliegen. Um eine hinreichend hohe Racemisierungsbarriere zu erzielen, werden besonders voluminöse und sperrige Substituenten gewählt. So sollen [5]Helicene mit 2-Naphthyl- (**a**), Di-*tert.*-butylphenyl- (**b**) und 1-Adamantyl-Resten (**c**) synthetisiert werden. Dies erfordert zum einen die entsprechenden Bororganyle der Reste **a** und **b** für den in Abb. 29 beschriebenen Syntheseverlauf sowie ein 7-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-naphthalin-Derivat, welches aus 6-Bromo-2-Naphthol hergestellt werden soll.

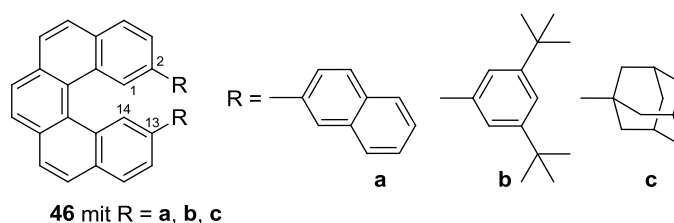


Abb. 30: 2,13-disubstituierte [5]Helicen-Derivate.

Weiterhin soll auch die [7]Helicen-Synthese reproduziert werden, da [7]Helicen (**39**) als chiraler Dotierstoff in flüssigkristallinen Phasen unbekannt ist. Die Synthese verläuft analog und erfordert das Ausgangsmaterial 3,3'-Dihydroxy-4,4'-Biphenanthryl (**35**). **35** ist im Gegensatz zu 1,1'-Bi-2-naphthol nicht kommerziell erhältlich und kompliziert in der Herstellung.

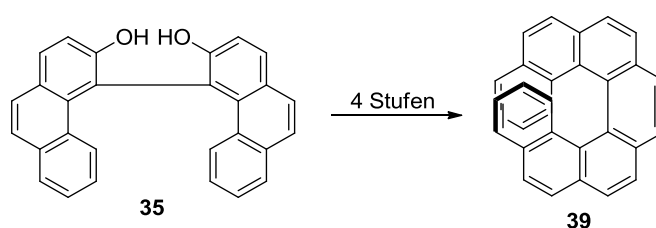


Abb. 31: Synthese von [7]Helicen (**39**) ausgehend von 3,3'-Dihydroxy-4,4'-Biphenanthryl (**35**).

2. Verbrückte 1,1'-Binaphthyl- und 4,4'-Biphenanthryl-Derivate

Verbrückte 1,1'-Binaphthyl-Derivate sind effiziente chirale Dotierstoffe und zeigen meist höhere HTP-Werte als unverbrückte. Jedoch sind aufgrund der einfacheren synthetischen Zugänglichkeit mehr 6,6'- als 7,7'-disubstituierte Binaphthyle bekannt. Aus diesem Grund sollen die für die [5]Helicen-Synthesen benötigten Binaphthol-Derivate (**48 a, b, c**) auch für

einfache Verbrückungen genutzt werden. Außerdem werden weitere methylen-verbrückte Derivate mit polarisierbaren Resten und mesogenen Flügelgruppen (**d**, **e**, **f**, **g**) hergestellt, um eventuelle Dispersionswechselwirkungen aufzudecken sowie den Einfluss der Substituenten in Position 7 und 7' genauer zu untersuchen.^[99]

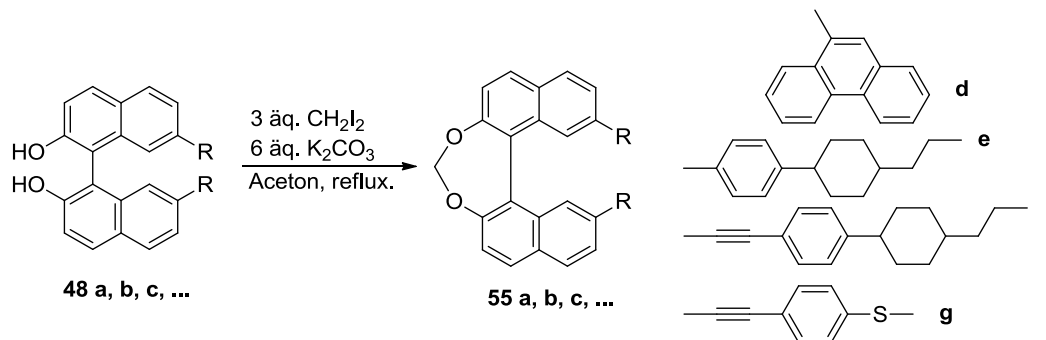


Abb. 32: Synthese von methylen-verbrückten 7,7'-disubstituierten Binaphthol-Derivaten.

Weiterhin sollen die in 2- und 2'-Position befindlichen O-Atome der 1,1'-Binaphthol-Derivate mit mesogenen Resten verbrückt werden. Diese Strukturen sind literaturbekannt und zeigen bemerkenswerte Verdrillungseigenschaften. Beispielsweise besitzt Verbindung **57** den bislang höchsten HTP-Wert in MLC-6260 ($\beta = 95 \mu\text{m}^{-1}$).^[2]

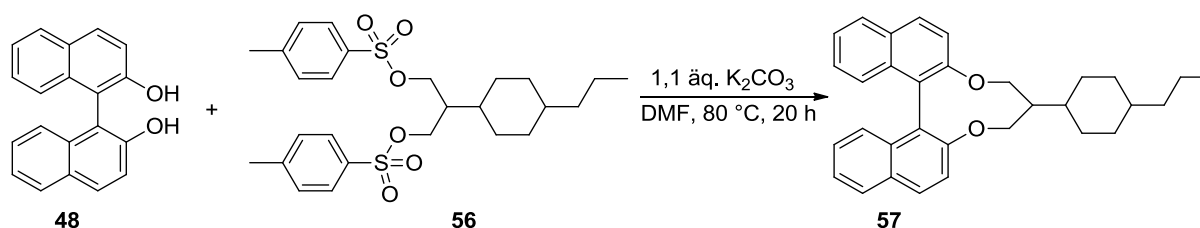


Abb. 33: Synthese eines 2,2'-mesogenverbrückten Binaphthol-Derivats (**57**) aus dem entsprechenden Di-tosylat (**56**) und 1,1'-Binaphthol (**48**).

Aufgrund des hohen Verdrillungsvermögens von **57** sollen die 7,7'-disubstituierten Binaphthole in ähnlicher Weise verbrückt werden. Einige Derivate werden mit **58**, **59** und **60** verknüpft.

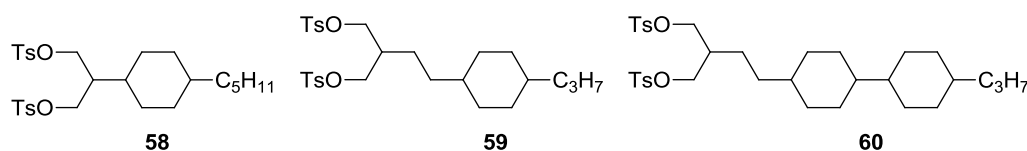


Abb. 34: Mesogene Verbrückungselemente **58**, **59**, **60**.

Das für die [7]Helicen-Synthese benötigte 3,3'-Dihydroxy-4,4'-Biphenanthryl soll ebenfalls methylenverbrückt werden (bisher literaturunbekannt) und ebenfalls mit den mesogenen Verbrückungselementen **58**, **59** und **60** versehen werden.

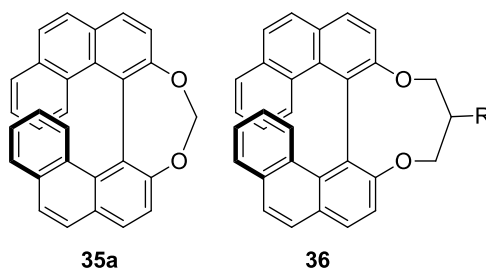


Abb. 35: 3,3'-verbrückte 4,4'-Biphenanthrylderivate.

3. Helicenartige Verbindungen

Helicenartige Verbindungen wie beispielsweise Biphenanthrothiofuran (**32**) sind als chirale Dotierstoffe bekannt und erzielen mittelhohe HTP-Werte. Eine helikale Chiralität liegt vor, wenn die cyclische Verbindung aus mehreren ortho-anellierten Ringen mit je zwei gemeinsamen Atomen aufgebaut ist. Dabei besteht die Verknüpfung zweier Ringe jeweils aus einer Direktverknüpfung und einer „Brücke“ aus zwei bis drei Atomen (siehe Abb. 36).

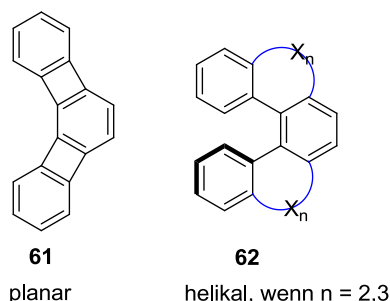
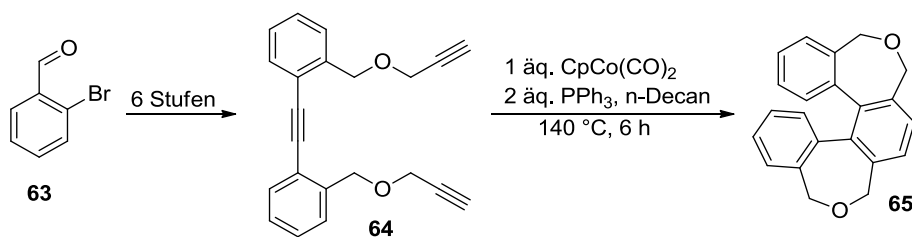
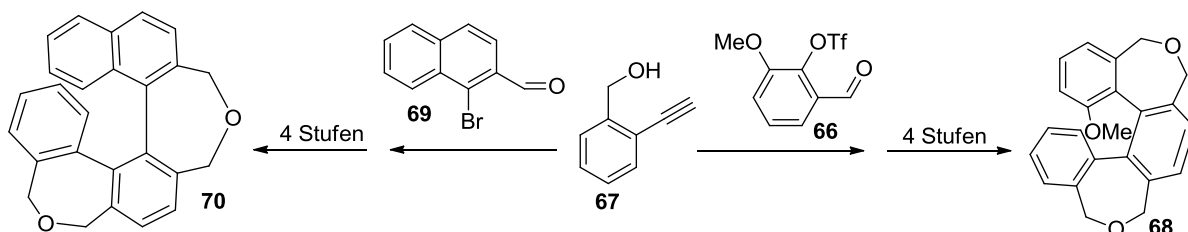


Abb. 36: Anellierte Systeme mit planarer und helikaler Struktur.

Starý et al. veröffentlichten einen interessanten Ansatz für die Herstellung eines Heterohelicens, welches abwechselnd aus Benzolringen und siebengliedrigen Heterocyclen aufgebaut ist.^[81] Der Schlüsselschritt dieser Synthesestrategie basiert auf einer Cobalt-katalysierten [2+2+2]Cycloisomerisierung des Triin-Intermediats **64**. Das Heterohelicen **65** besitzt eine helikale Struktur bestehend aus fünf Ringen und ähnelt somit [5]Helicen. Die Anwesenheit der siebengliedrigen Heterocyclen bewirkt, dass die endständigen Benzolringe leicht übereinander stehen. Somit sollte diese Struktur gegenüber Carbo-[5]helicen eine höhere Racemisierungsbarriere besitzen.

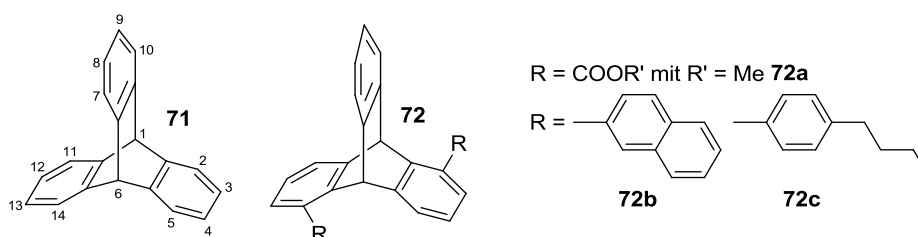
Abb. 37: Syntheseverlauf zur Darstellung des Heterohelicens **65**.

Zunächst soll ausgehend von **63** das Triin-Intermediat **64** generiert werden und anschließend unter den bekannten Bedingungen cyclisiert werden. Nach Auftrennung in die entsprechenden Enantiomere kann **65** erstmals in einem LC-host untersucht werden. Anschließend können weitere neuartige Heterohelicene (**68** und **70**), deren Enantiomere eine noch viel höhere thermische Stabilität aufweisen sollten, nach dem gleichen Prinzip hergestellt werden.

Abb. 38: Syntheseverlauf zur Darstellung der Heterohelicene **68** und **70**.

3. Schaufelradförmige Moleküle

Triptycen (**71**) ist eine äußerst rigide aromatische Verbindung und besitzt eine Schaufelrad-Konfiguration mit D_{3h} -Symmetrie. **71** stellt das Diels-Alder-Produkt aus Anthracen und 1,2-Didehydrobenzol dar.^[100] Das Hinzufügen von Substituenten in Position 2 und 7 erzeugt chirale Derivate mit C_2 -Symmetrie. Verbindungen wie zum Beispiel 2,7-Di-(methoxycarbonyl)-triptycen oder 2,7-Di-methyl-triptycen sind literaturbekannt.^[101] Jedoch wurden diese Strukturen bisher noch nicht auf ihre Verdrillungseigenschaften in flüssigkristallinen Phasen untersucht. Es sollen 2,7-disubstituierte Triptycenderivate mit wirkungsvollen Gruppen versehen werden.

Abb. 39: Triptycen (**71**) und verwandte chirale Derivate (**72a**, **72b**, **72c**).

Hierzu soll zunächst die in der Literatur beschriebene Synthese von 2,7-Di-(methoxycarbonyl)-triptycen (**72a**) reproduziert werden.

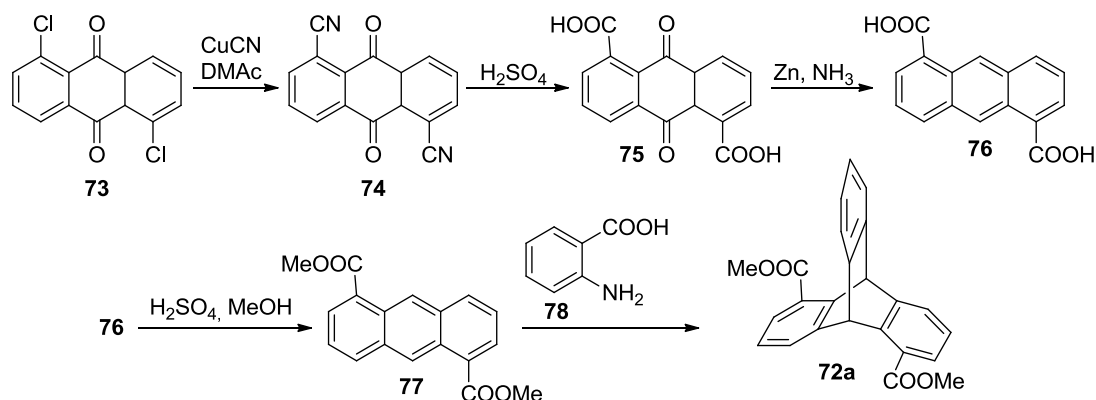


Abb. 40: Synthese von 2,7-Di-(methoxycarbonyl)-triptycen **72a**.

Die Carboxygruppe kann nach weiterer Funktionalisierung mit anderen Resten versehen werden. Um die Rigidität des Systems weiter zu erhöhen, sollten auch direktverknüpfte Substituenten an das Triptycen-Grundgerüst hinzugefügt werden. Die Strukturen **72b** und **72c** dürften aus 2,7-Dichlor-triptycen (**81**) synthetisch zugänglich sein. **81** kann ebenfalls aus dem Ausgangsmaterial 1,5-Dichloranthrachinon (**73**) hergestellt werden.^[102]

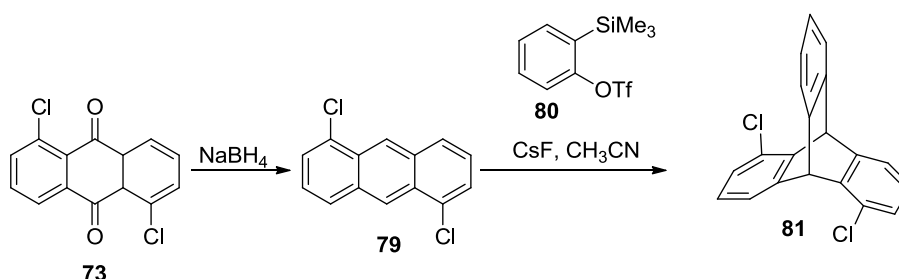


Abb. 41: Synthese von 2,7-Dichlor-triptycen (**81**).

81 soll mit den entsprechenden Boronsäuren (2-Naphthyl- und 4-Butylphenylboronsäure) verknüpft werden, um **72b** und **72c** zu erhalten.

4. Schalenförmige Moleküle

Triquinacen (**83**) ist eine schalenförmige Verbindung mit einer beeindruckenden Struktur und bietet eine geeignete C₃-symmetrische Plattform, um achirale Einheiten hinzuzufügen. Um ein chirales Triquinacenderivat zu erhalten, ist eine mehrstufige Synthese erforderlich.^[103,104]

Das zur entsprechenden Funktionalisierung benötigte Tricyclo(5.2.1.0^{4,10})decan-2,5,8-trion (**82**) kann ausgehend von Cyclopentadien hergestellt und im weiteren Verlauf zu C₃-symmetrischen Triquinacen-Derivaten umfunktionalisiert werden.

4. Ergebnisse

4.1. Darstellung der Helicene

Die Helicen-Derivate wurden nach der von Gingras und Dubois veröffentlichten Syntheseroute dargestellt.^[75] Zunächst wurde die Synthese von [7]Helicen (**39**) reproduziert, um zum einen **39** als chiralen Dotierstoff in MLC-6260 zu untersuchen und zum anderen eine Sicherheit für den Syntheseverlauf zu erhalten. Um die Synthese von **39** durchzuführen wurde 3,3'-Dihydroxy-4,4'-Biphenanthryl (**35**) benötigt. Die Herstellung von **35** verlief über drei Synthesestufen. Ausgehend von 2-Bromnaphthalin (**90**) oder 2-Naphthylboronsäure (**91**) konnte 2-Nitronaphthalin (**92**) in mäßigen Ausbeuten erhalten werden. **92** konnte durch Reaktion von **90** mit Kaliumnitrit und Kupfer-trifluormethansulfonat in DMSO mit 29% Ausbeute erhalten werden.^[106] Eine höhere Ausbeute konnte mit der Reaktion von **91** mit *tert.*-Butylnitrit erzielt werden.^[107]

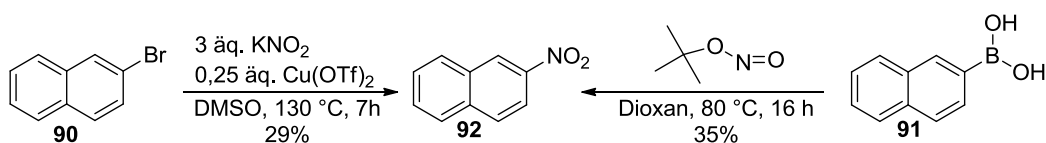


Abb. 45: Darstellung von 2-Nitronaphthalin (**92**).

92 wurde anschließend in einer Diels-Alder-Reaktion mit *trans*-1-Methoxy-3-trimethylchlorsilan (**94**) zum 3-Phenanthrol (**95**) umgesetzt. Nach oxidativer Kupplung mit Cu-TMEDA erhielt man das gewünschte 3,3'-Dihydroxy-4,4'-Biphenanthryl (**35**) in 40% Ausbeute.

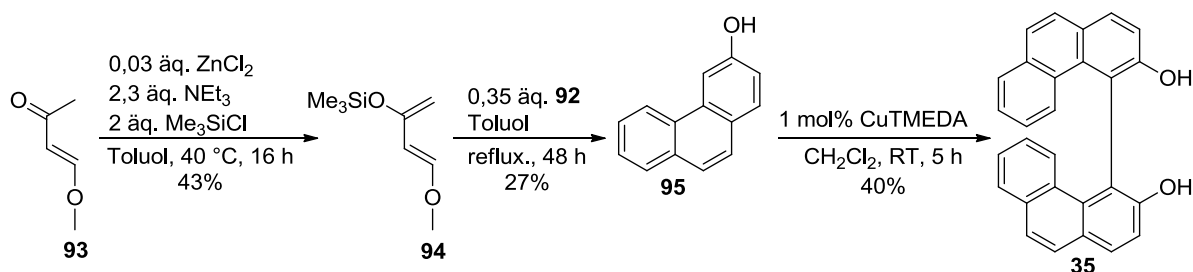


Abb. 46: Darstellung von 3,3'-Dihydroxy-4,4'-Biphenanthryl (**35**).

Aus **35** konnte nun in vier Synthesestufen **39** erfolgreich hergestellt werden. In der ersten Stufe wurden die Hydroxygruppen in Triflylgruppen unter guten Ausbeuten

umfunktionalisiert. Das erhaltene 3,3'-Bis(trifluoromethansulfonyloxy)-4,4'-biphenanthryl (**36**) konnte in einer Nickel-katalysierten Kumada-Kupplung mit Methylmagnesiumbromid zum 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenanthryl (**37**) alkyliert werden. Danach wurde **37** in Allylstellung bromiert. Bei dieser Bromierungsreaktion entstand als Hauptprodukt die Dibrommethyl-Verbindung (**38**) und als Haupt-Nebenprodukt die Monobrommethyl-Verbindung. Diese konnten jedoch durch Umkristallisation in einem Gemisch aus Heptan und Toluol (Verhältnis 2:1) gut voneinander getrennt werden. Die Carbenoid-Kupplung mit der 10-fachen Menge an Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und DMPU in THF lieferte **39** mit mäßiger Ausbeute. Daraufhin konnte **39** mittels chiraler HPLC in die entsprechenden Enantiomere aufgetrennt werden.

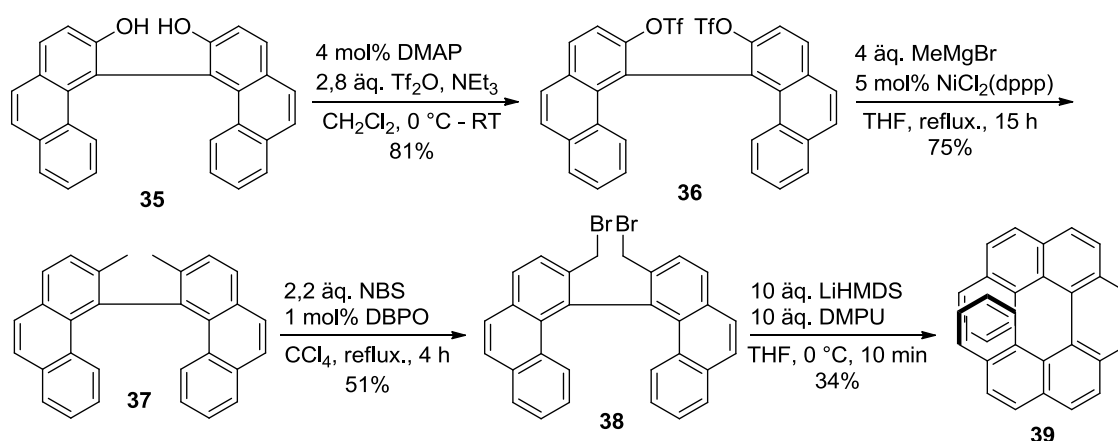


Abb. 47: Darstellung von [7]Helicen (**39**).

Nach erfolgreicher Synthese von **39** erfolgte anschließend die Darstellung der in Kapitel 3 beschriebenen [5]Helicen-Derivate. Um 2,13-disubstituierte Derivate mit unterschiedlichen Atomgruppen zu synthetisieren, wurde zunächst die Synthesestrategie verfolgt, ein [5]Helicen zu generieren, welches in 2- und 13-Position reaktive Abgangsgruppen enthält. Dieses funktionalisierte [5]Helicen-Derivat sollte als Plattform für weitere Kupplungsreaktionen dienen. Diesbezüglich wurde die Synthese von 2,13-Bis(trifluoromethansulfonyloxy)-[5]helicen (**102**) ausgehend von 2,7-Dihydroxynaphthalin (**49**) verfolgt. Im ersten Reaktionsschritt erfolgte eine selektive Monomethylierung der Hydroxygruppe von **49** zur Generierung von **52**. Die darauffolgende oxidative Kupplung mit Cu-TMEDA verlief unter guter Ausbeute zu 2,2'-Dihydroxy-7,7'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**96**). Die anschließende Umfunktionalisierung zum Ditriflat **97**, Kumada-Reaktion und NBS-Bromierung lieferte die Dibrommethyl-Verbindung **99** in angemessenen Ausbeuten. Leider konnte die Dibrommethyl-Verbindung **99** nicht wie im Fall von **38** durch Umkristallisation aufgereinigt werden. Mittels Säulenchromatographie wurde nur ein Gehalt von 78% erreicht. Dennoch konnte die Carbenoid-Kupplung zum 2,13-Dimethoxy-[5]helicen (**100**) analog zu der in der Literatur beschriebenen Vorschrift erfolgreich durchgeführt werden. Eine nachfolgende Aufreinigungsreaktion mit *n*-Butyllithium eliminierte ungewünschte

Nebenprodukte und lieferte eine Reinheit von 98,8%. Die anschließende Etherspaltung mit Bortribromid lieferte 2,13-Dihydroxy-[5]helicen (**101**) in sehr guter Ausbeute. Die Triflatisierung von **101** lieferte das gewünschte Ausgangsmaterial **102** für nachfolgende Kupplungsreaktionen.

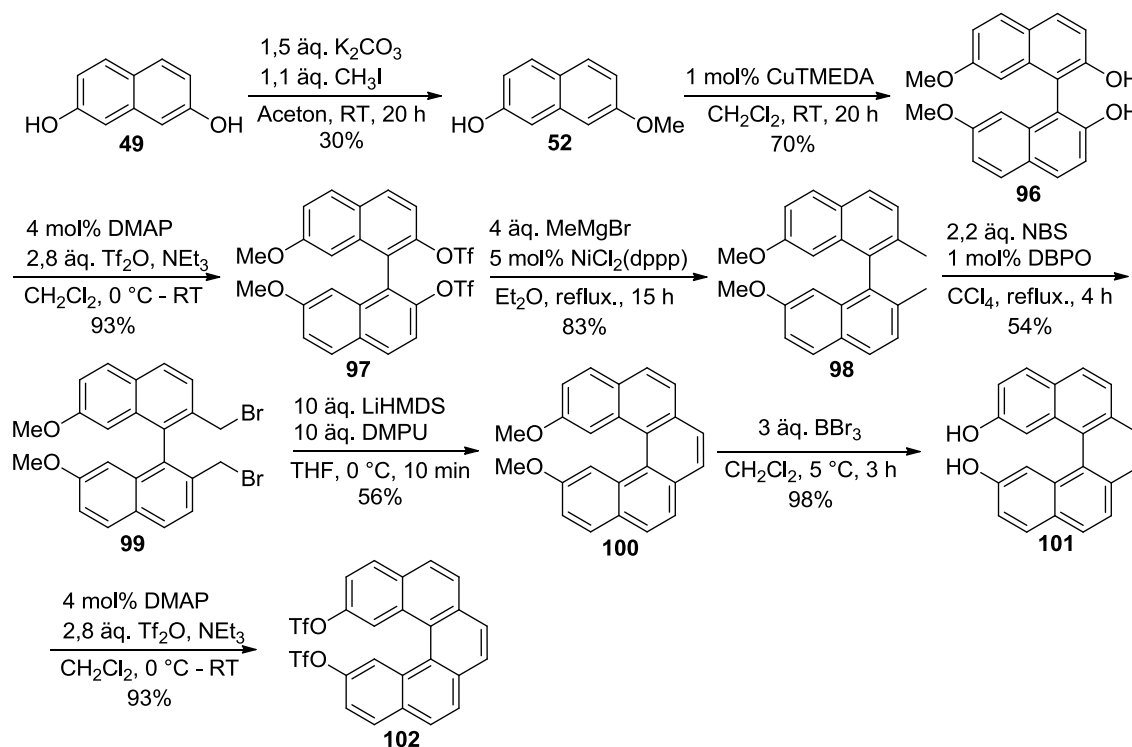


Abb. 48: Darstellung von 2,13-Bis(trifluoromethylsulfonyloxy)-[5]Helicen (**102**).

Als erste Kupplungsreaktion wurde eine Suzuki-Reaktion mit 2-Naphthylboronsäure unter den dargestellten Bedingungen durchgeführt. Leider führte diese Kupplung nicht zum gewünschten Erfolg. Das isolierte Produktgemisch enthielt laut HPLC-MS sowohl das monosubstituierte (**103a**) als auch das disubstituierte Derivat (**103**).

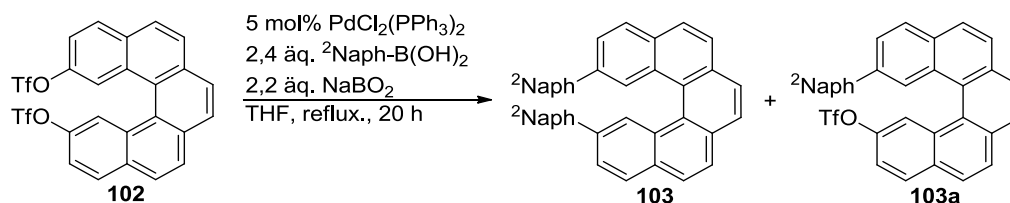


Abb. 49: Darstellungsversuch von 2,13-Di(2-naphthyl)-[5]helicen (**103**).

Daraufhin wurden zwei weitere Kupplungsreaktionen mit dem weniger sperrigem Bororganyl 4-Hexylphenylboronsäure durchgeführt. Hierzu wurden aus der Literatur bekannte Kupplungsbedingungen gewählt.^[108] Jedoch lieferte weder der sehr effiziente Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium-Katalysator noch das Katalysatorsystem Pd(OAc)₂/PCy₃ das gewünschte Produkt 2,13-Bis-(4-hexyl-phenyl)-[5]helicen (**104**). In beiden Fällen konnte nur

das Ausgangsmaterial zurückisoliert werden. Vermutlich ist **102** als Kupplungs-Ausgangsmaterial nur mäßig geeignet, da nur eine begrenzte Reaktionsfläche zur Verfügung steht. Aufgrund dieser gewonnenen Erkenntnisse sollten die Atomgruppen 2-Naphthyl, Di-*tert.*-butylphenyl und 1-Adamantyl einzeln am Naphthalin-Derivat eingeführt werden und dann anschließend zur disubstituierten Binaphthol-Verbindung oxidativ gekuppelt werden.

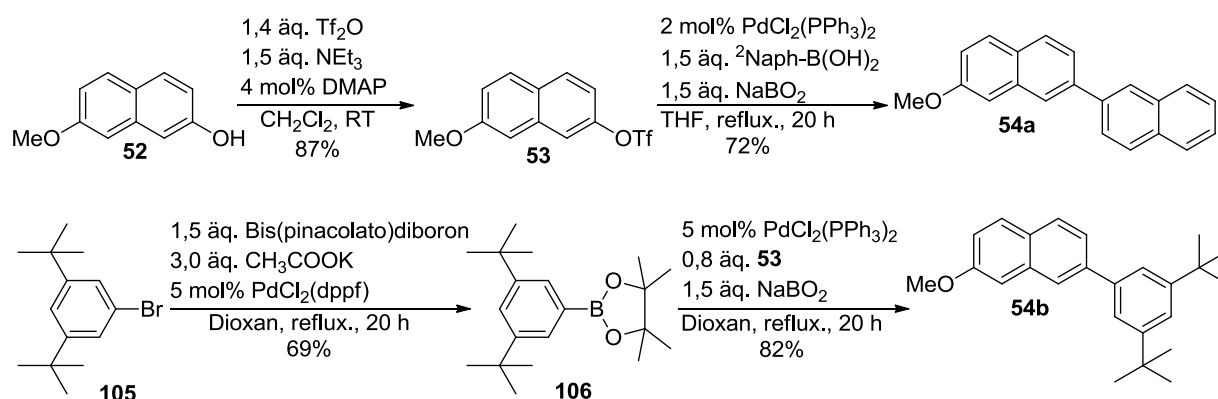


Abb. 50: Darstellung von 2,7-funktionalisierten Naphthalinen (**54a**, **54b**).

Als Ausgangsmaterial eignete sich wieder das aus **49** zugängliche 7-Methoxy-2-naphthol (**52**), welches auch kommerziell erhältlich ist. Nach Triflatisierung von **52** konnte die 2-Naphthyl- und Di-*tert.*-butylphenyl-Gruppe über das entsprechende Bororganyl in einer Suzuki-Reaktion eingeführt werden. Die anschließende Etherspaltung mit Bortribromid führte zum jeweiligen in Position 7 funktionalisierten 2-Naphthol-Derivat. Dabei konnten sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Die oxidative Kupplung von **51a** bzw. **51b** mit Cu-TMEDA erfolgte in akzeptabler Ausbeute zum entsprechenden 7,7'-disubstituierten Binaphthol **48a** und **48b**. Die weiteren Synthesestufen verliefen unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese des [5]Helicen-Derivats **100**. Als schwierig gestaltete sich die Isolierung der Dibrommethyl-Verbindungen **109a** und **109b** nach selektiver allylischer Bromierung. Eine präparative HPLC-Methode lieferte die jeweiligen Verbindungen mit einem Gehalt von 98,5%. Durch die finale Carbenoid-Kupplung konnten die neuartigen 2,13-Di-(2-naphthyl)- und 2,13-Bis(di-*tert.*-butylphenyl)-[5]helicene (**46a**, **46b**) dargestellt werden. Die durch chirale HPLC aufgetrennten Enantiomere von **46a** erwiesen sich leider als thermisch instabil und racemisierten unmittelbar nach der Trennung. Bei **46b** konnte nach der chiralen Trennung keine Racemisierung beobachtet werden. In gleicher Weise bemerkenswert war die Löslichkeit dieser komplexen und voluminösen Verbindung. **46b** konnte problemlos in einer geringen Menge Heptan in Lösung gebracht werden. Diese gute Löslichkeit ist sicherlich auf die *tert.*-Butyl-Gruppen zurückzuführen. Das Racemisierungsverhalten wurde mittels chiraler HPLC in Abhängigkeit der Temperatur verfolgt. Dazu wurde die enantiomerenreine Substanz (*ee* = 99%) in Toluol gelöst und für 1 h bei 50 °C gerührt. Die entnommene Probe zeigte im gemessenen HPLC-Chromatogramm das identische *ee*-Verhältnis, woraufhin die

Temperatur auf 70 °C erhöht wurde. Nach 2 h wurde wieder eine Probe entnommen und der Enantiomerenüberschuss bestimmt (*ee* = 98%). Nach einer weiteren Stunde bei 90 °C sank der *ee* nun deutlicher auf 95,6%. Dieses Ergebnis beweist, dass 2,13-disubstituierte [5]Helicene als Enantiomere oberhalb der Raumtemperatur stabil vorliegen können, wenn funktionelle Gruppen mit großem Raumbedarf verwendet werden.

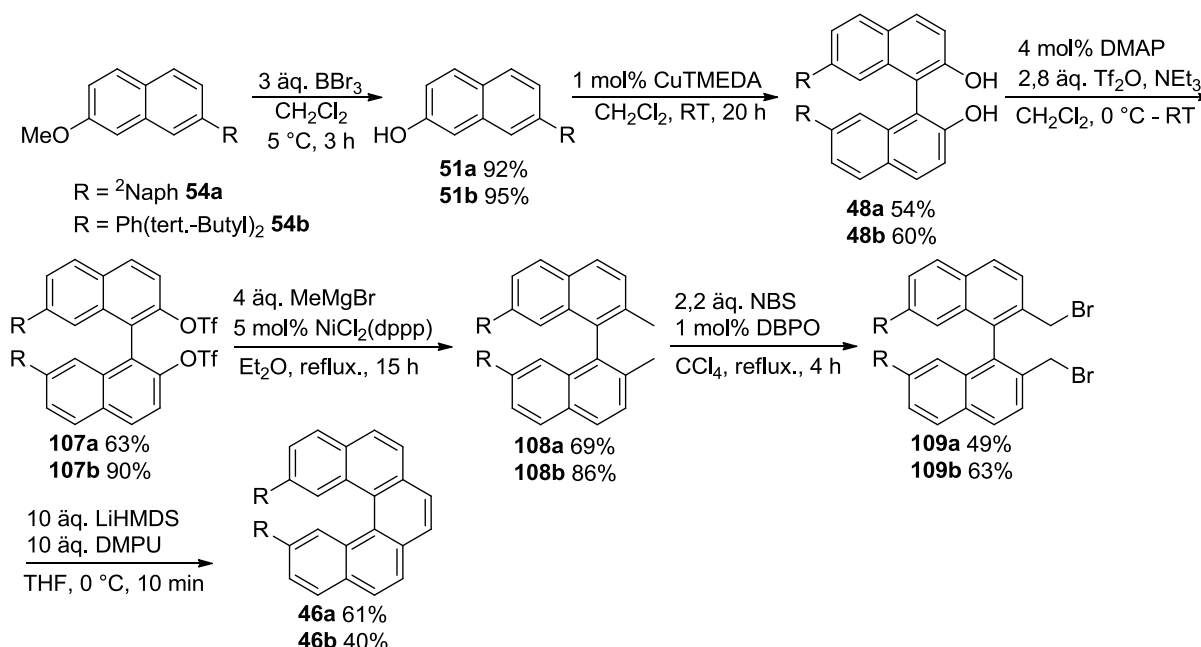
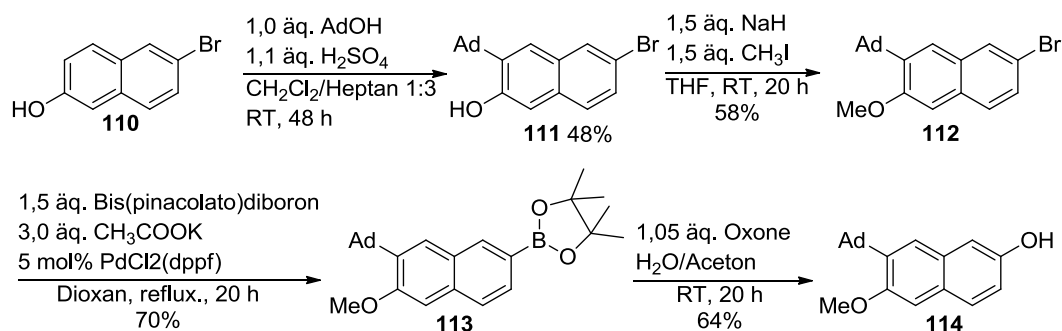
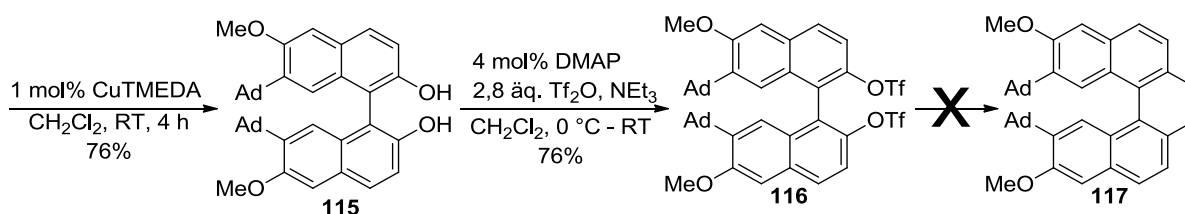


Abb. 51: Darstellung von 2,13-disubstituierten [5]Helicenen (**46a**, **46b**).

Als nächste funktionelle Gruppe mit großem Raumbedarf sollte ein Adamantyl-Rest dienen. Hierzu musste zunächst ein 7-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-naphthalin dargestellt werden. Sperrige verzweigte Alkane und Cycloalkane können über eine elektrophile aromatische Substitution am Naphthalin-Grundgerüst eingeführt werden. Die Adamantylisierung von 2-Naphthol führt bekannterweise zu 6-Adamantyl-2-hydroxy-naphthalin.^[109] Verwendet man dagegen 6-Bromo-2-Naphthol, so ist die reaktivste Position durch ein Bromatom ersetzt worden. Analog zur Literaturvorschrift konnte somit ein 3-(1-Adamantyl)-6-bromo-2-naphthol (**111**) synthetisiert werden.^[110] Die reaktive OH-Funktion wurde verethert um unerwünschte Reaktionen zu verhindern, bevor die Brom-Funktion zu einer Hydroxylgruppe umfunktionalisiert wurde. Die Umfunktionalisierung von **112** erfolgte über den entsprechenden Boronsäureester **113**. **113** reagierte mit Oxone (Kaliumperoxomonsulfat) zum korrespondierenden Alkohol **114**. Hiermit stand nun das 7-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-naphthalin bereit, um eine 1,1'-Verknüpfung mittels oxidativer Kupplung durchzuführen.

Abb. 52: Darstellung eines 7-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-naphthalins (**114**).

Das Kupplungsprodukt **115** konnte nach vierstündiger Reaktionszeit in guten Ausbeuten erhalten werden. Die anschließende Triflatisierung verlief gewohnt problemlos und mit guter Ausbeute. Jedoch zeigte sich schon bei der Aufarbeitung, dass **116** eine äußerst schlechte Löslichkeit besitzt. Die anschließende Kumada-Reaktion in Diethylether erzeugte kein Produkt. Auch mit THF, Dioxan und Diglyme als Lösungsmittel konnte kein Umsatz erzielt werden. Die Veränderung des Methylierungsreagenzes lieferte ebenso keine Dimethylverbindung **117**.

Abb. 53: Darstellungsversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**117**).

Vermutlich sind die Methoxygruppen maßgeblich verantwortlich für die schlechte Löslichkeit der Verbindung **116**. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, die Methoxygruppen durch *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppen zu ersetzen. Ausgehend von **111** konnte der Silylether **118** in guter Ausbeute hergestellt werden. Die nachfolgende zweistufige Umfunktionalisierung zum 7-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-naphthalin-Derivat **120** verlief problemlos. Sehr gute Ausbeuten konnten auch bei der nachfolgenden oxidativen Kupplung und Triflatisierung erzielt werden. Das Ditriflat **122** zeigte im Vergleich zu **116** eine gute Löslichkeit und konnte in siedendem Dioxan zur gewünschten Dimethylverbindung reagieren. Bevor aber **123** selektiv in Allylstellung bromiert werden konnte, musste die Schutzgruppe wieder entfernt werden. In einer Eintopfreaktion konnte der Silylether mit TBAF gespalten werden und direkt mit K₂CO₃ als Base und Iodmethan als Alkylierungsmittel zu **124** umgesetzt werden. Bei der Aufreinigung wurde deutlich, dass auch **124** eine schlechte Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln besitzt. Dennoch wurde versucht die Synthese zum entsprechenden [5]Helicen-Derivat zu vollenden. Die NBS-Bromierung verlief

erfolgreich, jedoch konnte das Rohprodukt aufgrund von Löslichkeitsproblemen weder durch Säulenchromatographie noch durch präparative HPLC aufgereinigt werden. Allerdings konnte das Rohprodukt von **125** direkt zur Helicenverbindung umgesetzt werden und in einer anschließenden Umkristallisation in Toluol auf einen Gehalt von 86% gebracht werden. Die finale präparative HPLC-Trennung und erneute Umkristallisation in Toluol lieferte 2,13-Di(1-adamantyl)-3,12-dimethoxy-[5]helicen (**126**) mit einer Reinheit von 98,6%. Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese dieses komplexen [5]Helicens sollte nun die thermische Stabilität der entsprechenden Enantiomere untersucht werden. Leider konnte das racemische Gemisch von **126** nicht mittels chiraler HPLC in die Enantiomere aufgetrennt werden. Die verwendeten unpolaren mobilen Phasen erwiesen sich als ungeeignet für die Auftrennung von **126**.

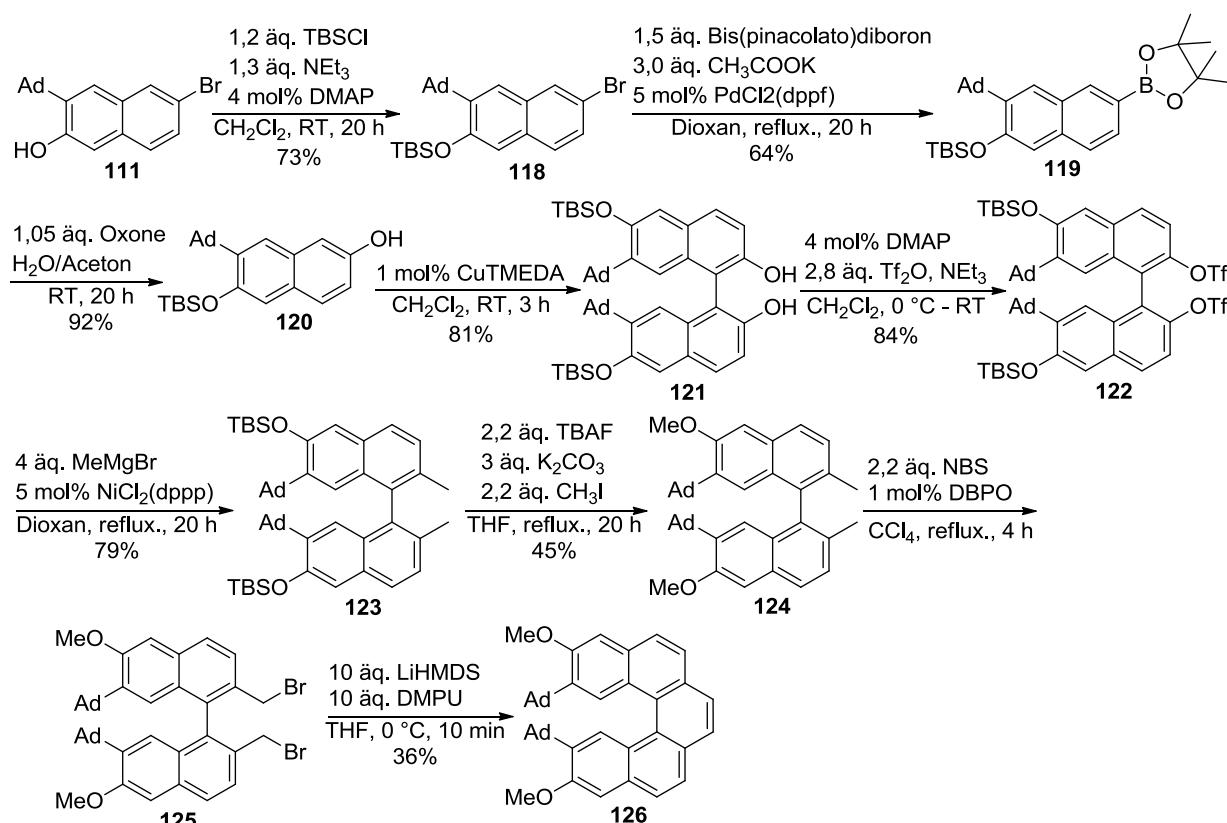


Abb. 54: Darstellung des 2,13-Diadamantyl-[5]helicens **126**.

Die schlechte Löslichkeit von **126** hat zum einen zur Folge, dass keine enantiomerenreine Verbindung durch Auftrennung mittels chiraler HPLC erhalten werden kann. Zum anderen würde sich **126** wahrscheinlich auch als potentieller chiraler Dotierstoff als ungeeignet erweisen, da auch eine gute Löslichkeit im LC-host erforderlich ist, um einen Chiralitätstransfer zu erzeugen. Da die schlechte Löslichkeit vermutlich auf die in Position 3 und 12 befindlichen Methoxygruppen zurückzuführen ist, wurde der Versuch unternommen diese Gruppen durch *iso*-Pentyloxygruppen zu ersetzen. Durch Reaktion von **111** mit 1-Iod-3-methylbutan in siedendem Ethylmethylketon konnte das 3-(1-Adamantyl)-6-bromo-2-*iso*-

pentyloxy-naphthalin (**127**) in guter Ausbeute erhalten werden. Die Brom-Funktion konnte nach bekanntem Prinzip in eine Hydroxylgruppe umfunktionalisiert werden. Die Verbindung **129** zeigte eine überdurchschnittlich gute Löslichkeit in Heptan (1:5). Dagegen löste sich das verwandte Methoxy-Derivat **114** erst in der 85-fachen Menge Heptan. Aufgrund dieser guten Löslichkeitseigenschaften wurde **129** zu **130** oxidativ gekuppelt. Nach weiteren vier Synthesestufen konnte das gewünschte 2,13-Di(1-adamantyl)-3,12-di-*iso*-pentyloxy-[5]helicen (**134**) erhalten werden. Auch die Auftrennung der racemischen Verbindung **134** mittels chiraler HPLC-Methoden stellte sich als kompliziert dar. Die Substanz konnte zwar in Lösung gebracht werden, allerdings fiel die Hauptmenge bei jedem Auftrennungsversuch auf der Säule aus. Nichtsdestotrotz konnte eine Kleinstante an enantiomerenreinen Material isoliert werden, welches auf seine thermische Stabilität untersucht wurde. Dabei zeigte sich, dass auch die sperrigen Adamantyl-Substituenten die Racemisierung des [5]Helicen-Derivats **134** entscheidend beeinflussen können. Das enantiomerenreine Material wurde in Dioxan gelöst und für 1 h bei 40 °C gerührt. Nachdem keine Racemisierung mittels chiraler HPLC beobachtet werden konnte, wurde die Temperatur um 10 °C erhöht. Auch die folgenden entnommenen Proben (50, 60, 70, 80, 90 und 100 °C) zeigten im gemessenen HPLC-Chromatogramm das identische *ee*-Verhältnis.

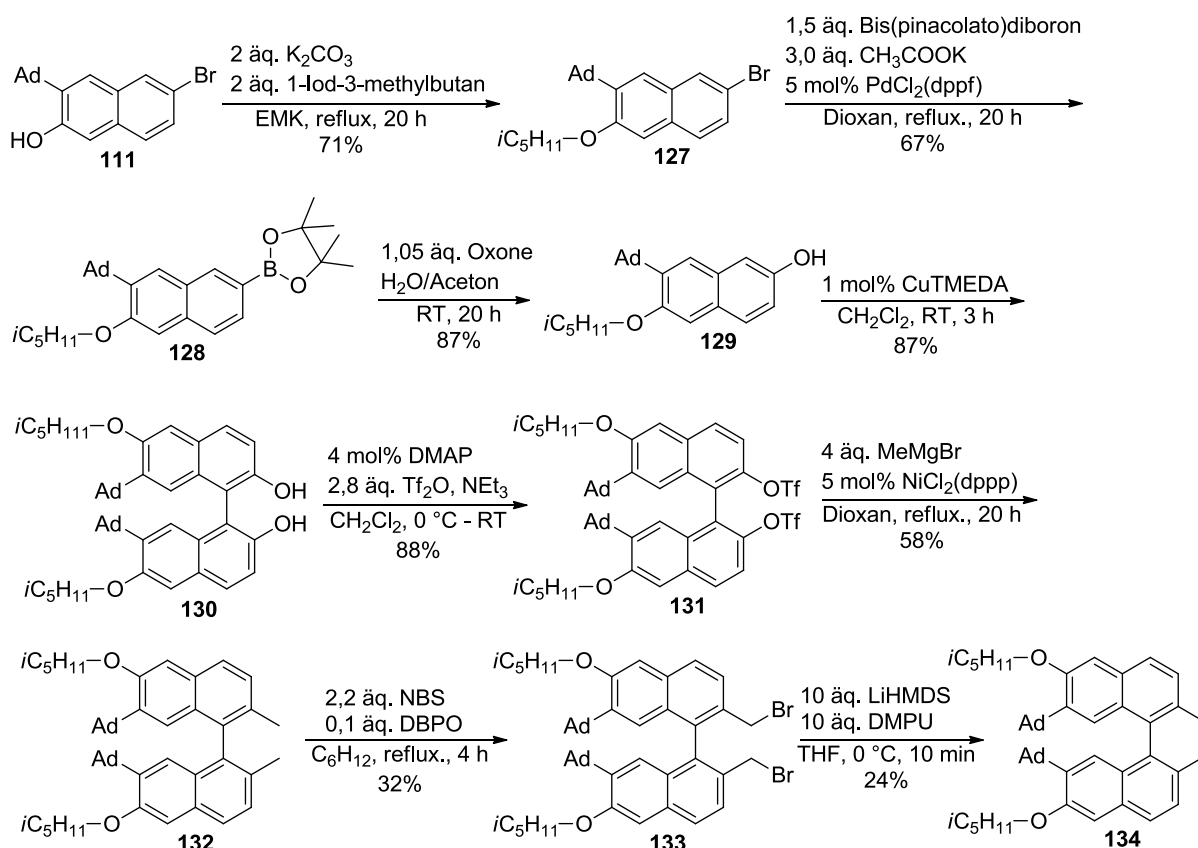


Abb. 55: Darstellung des 2,13-Diadamantyl-[5]helicens **134**.

4.2. Darstellung der verbrückten 4,4'-Biphenanthryle und 1,1'-Binaphthyle

Es wurden eine Reihe von verbrückten 1,1'-Binaphthylen und 4,4'-Biphenanthrylen hergestellt und anschließend mittels chiraler HPLC in die einzelnen Enantiomere aufgetrennt. Hierzu wurden die für die [5]Helicen-Synthesen benötigten 7,7'-funktionalisierten Binaphthole genutzt. Die in 2- und 2'-Position befindlichen O-Atome der 1,1'-Binaphthol-Derivate wurden methylenverbrückt oder mit den mesogenen Verbindungen **58**, **59** und **60** verknüpft.

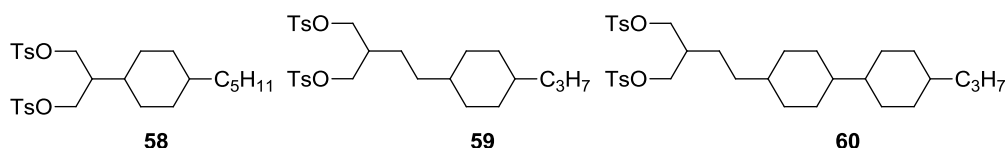


Abb. 56: Di-tosylate **58**, **59** und **60** zur Verbrückung.

Die Verbindung **58** konnte ausgehend von 1-Bromo-4-pentyl-cyclohexan (**135**) in drei Synthesestufen dargestellt werden. Unter basischen Bedingungen reagierte **135** mit Diethylmalonat zu **136** in einer nucleophilen Substitution. Mittels fraktionierter Vakuumdestillation konnte **136** in reiner Form isoliert werden. Die nachfolgende Reduktion mit LiAlH_4 lieferte 2-(4-Pentyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (**137**) in sehr guter Ausbeute. Aus **137** konnte in einer Tosylierungsreaktion **58** mit einer Ausbeute von 57% hergestellt werden. Die Vorstufe von **59** war im Chemikalienlager vorrätig und konnte unter gleichen Bedingungen zu **59** tosyliert werden. Ebenfalls vorrätig war die Verbindung **60**.

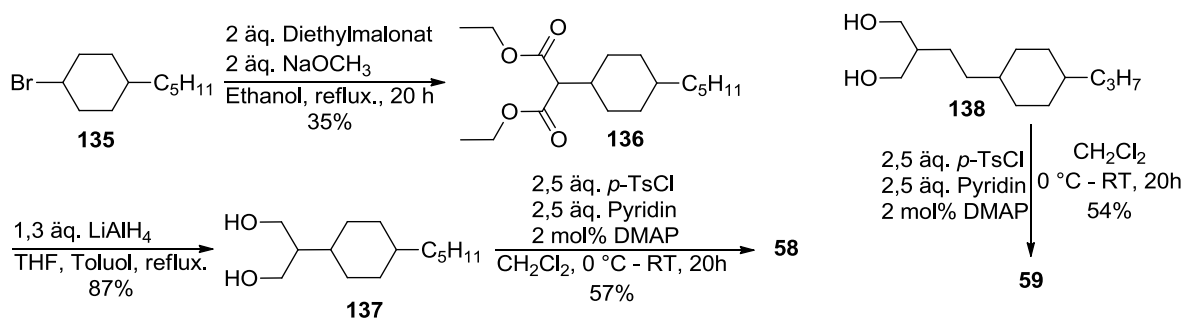


Abb. 57: Darstellung der Di-tosylate **58** und **59**.

Die Verbrückungen der Verbindungen **48a**, **48b** und **48c** mit den mesogenen Resten **58**, **59** und **60** erfolgte unter milden basischen Bedingungen bei 80 °C in DMF. Dabei konnten die Verbindungen **139abc** – **141abc** in Ausbeuten zwischen 47–70% erhalten werden.

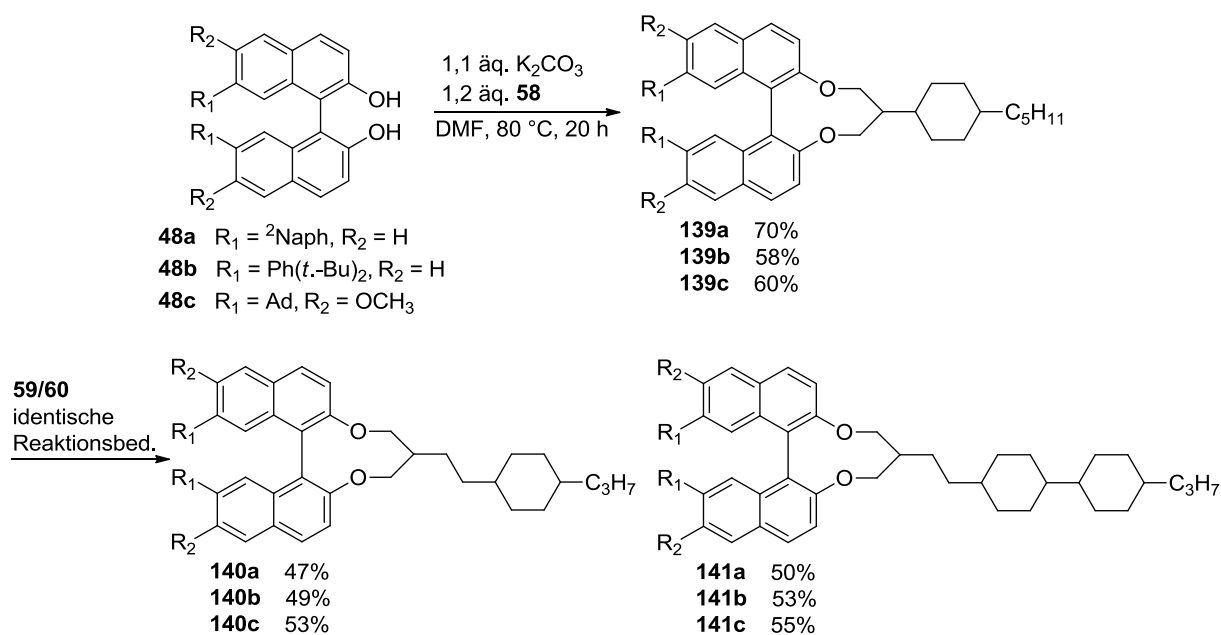


Abb. 58: Darstellung von mesogenverbrückten Binaphthylen.

Die methylenverbrückten 1,1'-Binaphthol-Derivate wurden durch die Reaktion mit Diiodmethan in siedendem Aceton dargestellt. Dabei konnten akzeptable bis gute Ausbeuten erzielt werden.

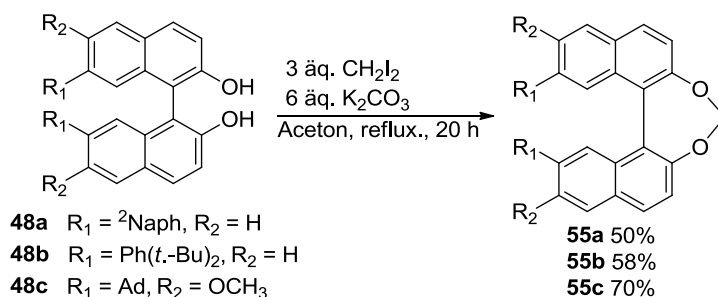


Abb. 59: Darstellung von methylenverbrückten Binaphthylen.

Auch das für die [7]Helicen-Synthese benötigte 3,3'-Dihydroxy-4,4'-biphenanthryl (**35**) konnte in das methylenverbrückte Derivat **35a** und in die mit mesogenen Resten versehenen Verbindungen **36a**, **36b** und **36c** umgesetzt werden. Dabei konnten mäßige bis gute Ausbeuten erzielt werden.

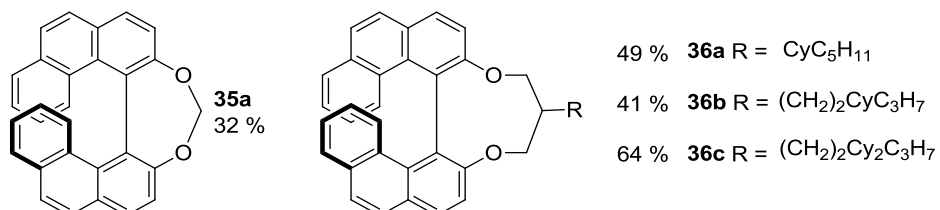


Abb. 60: Darstellung von verbrückten Biphenanthrylen.

Um den Einfluss der Substituenten in den Positionen 7 und 7' von verbrückten 1,1'-Binaphthylderivaten genauer zu untersuchen, wurden auch die folgenden Derivate synthetisiert und mittels chiraler HPLC in die entsprechenden Enantiomere separiert.

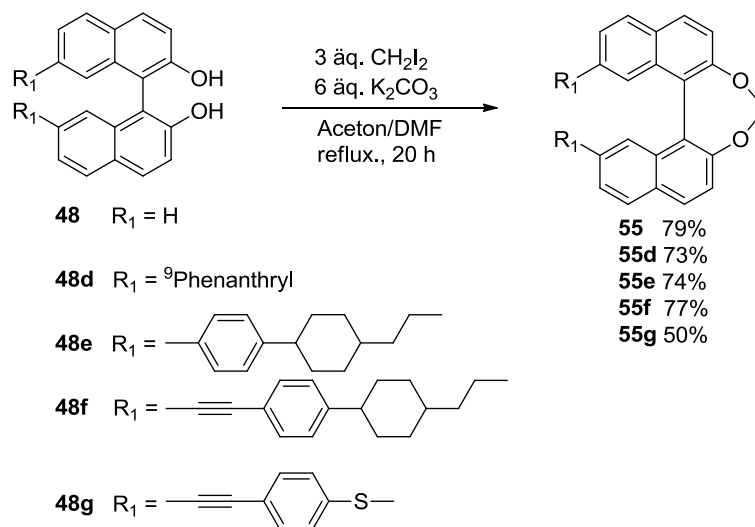


Abb. 61: Darstellung weiterer methylenverbrückter Binaphthyle.

Bei der Verbindung **48** handelt es sich um das kommerziell erhältliche 1,1'-Bi-2-naphthol, welches in enantiomerenreiner Form verfügbar ist. Die Verbindungen **48d**, **48e**, **48f**, **48g** wurden ausgehend von 7-Bromo-2-Naphthol (**50**) synthetisiert. Durch Suzuki-Reaktion von **50** mit den entsprechenden Boronsäuren (**142**, **143**) konnten die 2-Naphthol-Derivate **51d** und **51e** erhalten werden.

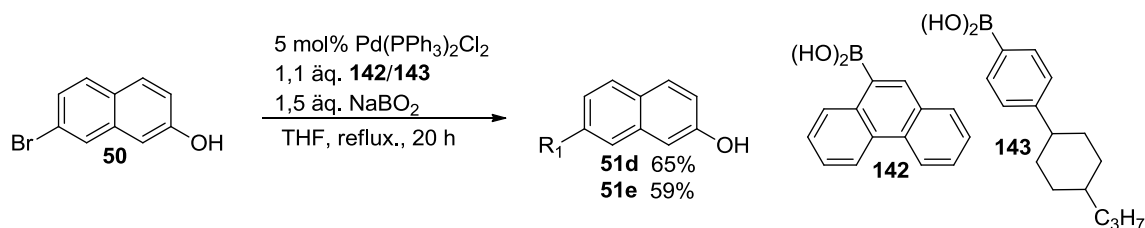
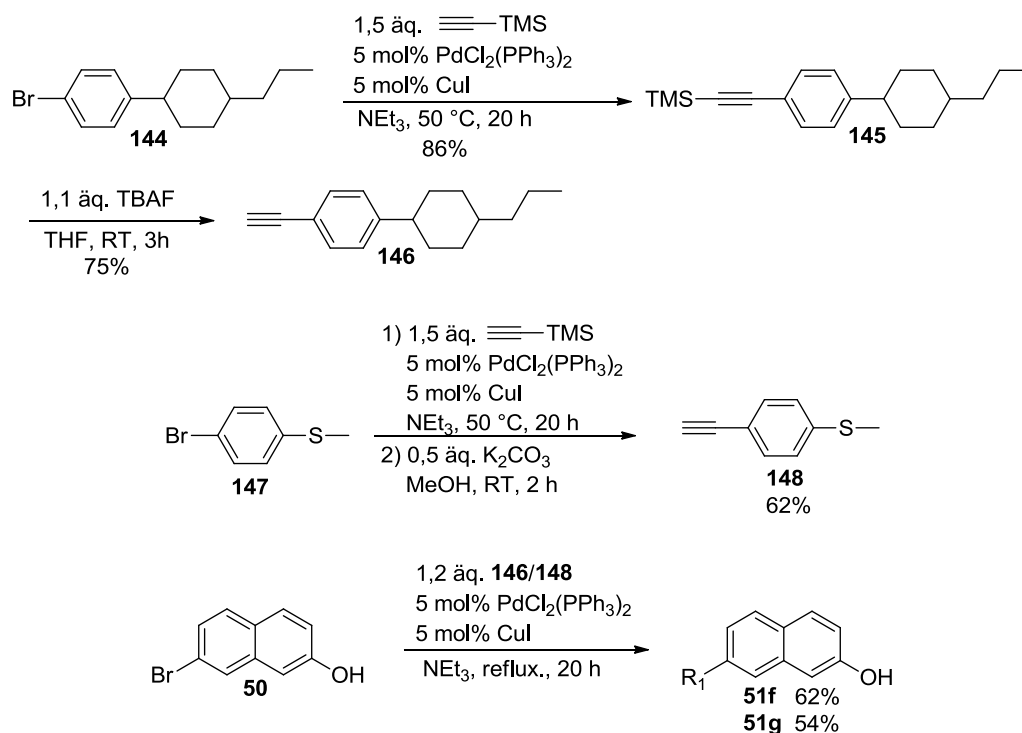
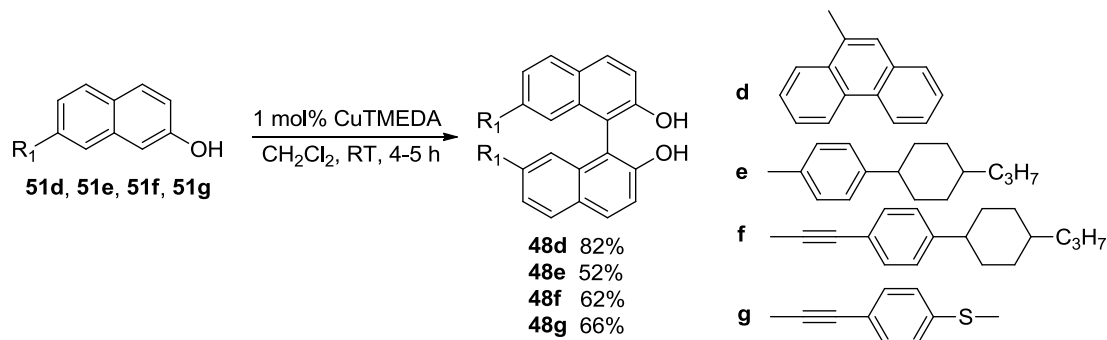


Abb. 62: Darstellung der Naphthalin-Derivate **51d** und **51e**.

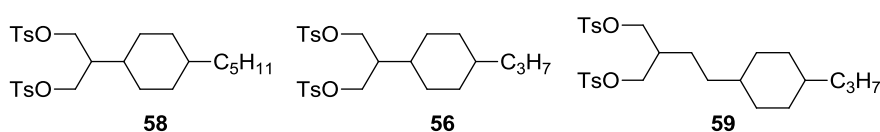
Die ethinyl-funktionalisierten 2-Naphthol-Derivate (**51f**, **51g**) wurden durch Sonogashira-Kupplung dargestellt. Die hierfür benötigten Ethinyl-Verbindungen (**146**, **148**) konnten aus den entsprechenden Brom-Verbindungen hergestellt werden.

Abb. 63: Darstellung der ethinyl-funktionalisierten Naphthaline **51f** und **51g**.

Die nachfolgende oxidative Kupplung mit Cu-TMEDA verlief in zufriedenstellender Weise zu den gewünschten 1,1'-Bi-2-naphthol-Derivaten.

Abb. 64: Oxidative Kupplung von **51d**, **51e**, **51f** und **51g**.

Desweiteren wurden die Derivate **48e**, **48f**, **48g** genutzt, um diese mit den mesogenen Resten **58**, **56** und **59** zu verbrücken. Diese ließen sich erfolgreich unter milden basischen Bedingungen bei 80 °C in DMF zu den Zielverbindungen **149**, **150**, **151** und **152** umfunktionalisieren.

Abb. 65: Di-tosylate **58**, **56** und **59** zur Verbrückung.

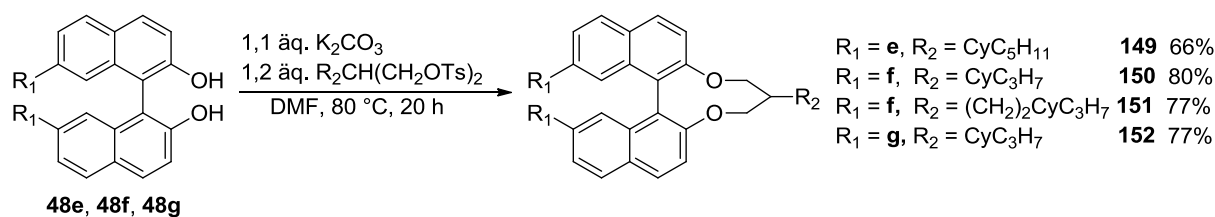
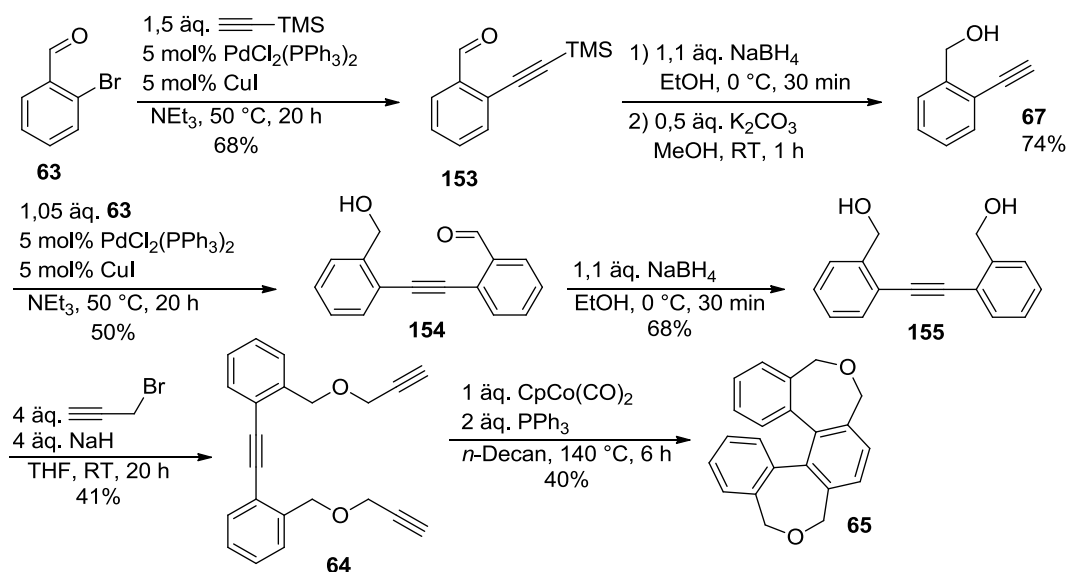


Abb. 66: Darstellung weiterer mesogenverbrückter Binaphthyle.

4.3. Darstellung der Heterohelicene

Das von Starý und Mitarbeitern veröffentlichte Heterohelicen wurde auf einer abgeänderten Syntheseroute hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurde anstatt 2-Iodbenzylalkohol 2-Brombenzaldehyd (**63**) verwendet und als Ethinylquelle diente Trimethylsilylacetylen an Stelle von Acetylen.^[111] Ausgehend von **63** konnte im ersten Schritt eine Sonogashira-Kupplung durchgeführt werden. Nach Reduktion der Aldehyd-Funktion zum entsprechenden Alkohol konnte die Silylgruppe mit K_2CO_3 in Methanol abgespalten werden, um 2-Ethinylbenzylalkohol (**67**) in guter Ausbeute zu erhalten. Eine erneute Sonogashira-Kupplung zwischen **63** und der dargestellten Ethinylverbindung **67** lieferte **154**. Nach Reduktion mit NaBH_4 konnte 2,2'-Bis-hydroxymethyl-diphenylacetylen (**155**) in guter Ausbeute erhalten werden. Durch die Reaktion mit NaH und Propargylbromid in siedendem THF konnte das Triin-Intermediat **64** als Hauptprodukt in mäßiger Ausbeute isoliert werden. Die nachfolgende Cycloisomerisierung zur helikalen und racemischen Verbindung **65** konnte erfolgreich durchgeführt werden. Im Gegensatz zur Literatur konnten verschiedene chirale HPLC-Methoden leider keine Auftrennung in die einzelnen Enantiomere bewirken.^[81]

Abb. 67: Darstellung des Heterohelicens **65**.

Das literaturunbekannte Methoxy-substituierte Heterohelicen **68** konnte mit der gleichen Synthesestrategie generiert werden. Als Ausgangsmaterial wurde *ortho*-Vanillin (**66**) verwendet. Nach Triflatisierung der OH-Funktion konnte die erhaltene Verbindung **156** in einer Sonogashira-Kupplung mit **67** und anschließender Reduktion mit NaBH₄ zu **157** in guter Ausbeute umgesetzt werden. Die nachfolgende Propargylierung und Cycloisomerisierung verlief unter vergleichbarer Ausbeute. Die racemische Verbindung **68** konnte im Gegensatz zu **65** erfolgreich mittels chiraler HPLC in die einzelnen Enantiomere aufgetrennt werden.

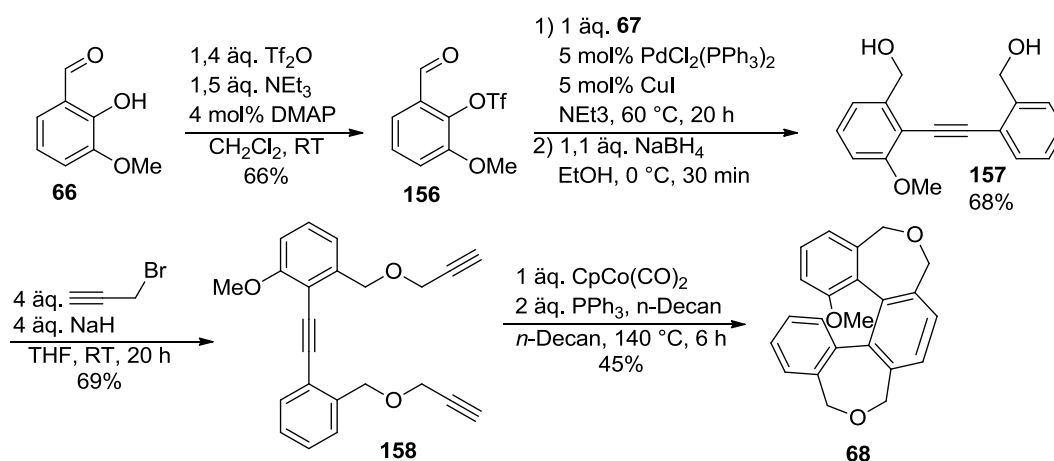


Abb. 68: Darstellung des Heterohelicens **68**.

Weiterhin wurde versucht, die helikale Verbindung **70** zu generieren, welche aus sechs gewinkelt-verknüpften Ringen besteht. Hierzu eignete sich das kommerziell erhältliche 1-Bromo-2-naphthylaldehyd als Ausgangsmaterial. Dieses konnte durch Sonogashira-Reaktion mit **67** und NaBH₄-Reduktion zu **159** in guter Ausbeute umgesetzt werden. Die nachfolgende Propargylierung erfolgte unter identischen Reaktionsbedingungen wie zuvor. Jedoch konnte weder nach einer Reaktionszeit von 20 h noch nach mehreren Tagen die Verbindung **160** als Hauptprodukt isoliert werden. Bei der mittels GC-MS beobachteten Hauptkomponente handelte es sich um das monosubstituierte Derivat. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie die Verwendung von DMF als Lösungsmittel führten zu keiner Verbesserung.

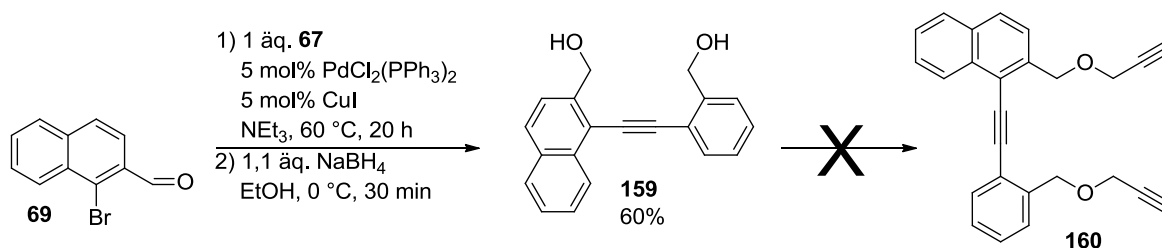


Abb. 69: Darstellungsversuch des Triinintermediats **160**.

4.4. Darstellung der Triptycene

Die literaturbekannte Synthese von 2,7-Di-(methoxycarbonyl)-triptycen (**72a**) wurde zunächst reproduziert. Als Ausgangsmaterial diente 1,5-Dichloranthrachinon (**73**). Durch Reaktion von CuCN in siedendem Dimethylacetamid konnte 1,5-Dicyano-9,10-anthrachinon (**74**) dargestellt werden. Die anschließende Hydrolyse in 65%iger H₂SO₄ lieferte die Dicarbonsäure-Verbindung **75**. Durch Reduktion mit Zink in wässriger NH₃-Lösung konnte das Anthracen-Derivat **76** hergestellt werden. Während dieser drei Syntheseschritte konnten keine Aufreinigungen aufgrund der hohen Polarität der Verbindungen durchgeführt werden. Die Veresterungsreaktion von **76** nach **77** verlief in 51% Ausbeute. **77** stellte nun eine geeignete Verbindung dar, um sowohl eine säulenchromatographische Aufreinigung als auch eine Umkristallisation durchzuführen. Die nachfolgende Diels-Alder-Reaktion mit Anthranilsäure verlief unter sehr schlechter Ausbeute. Die anschließende Auftrennung von **72a** in die entsprechenden Enantiomere erfolgte an einer chiralen HPLC.

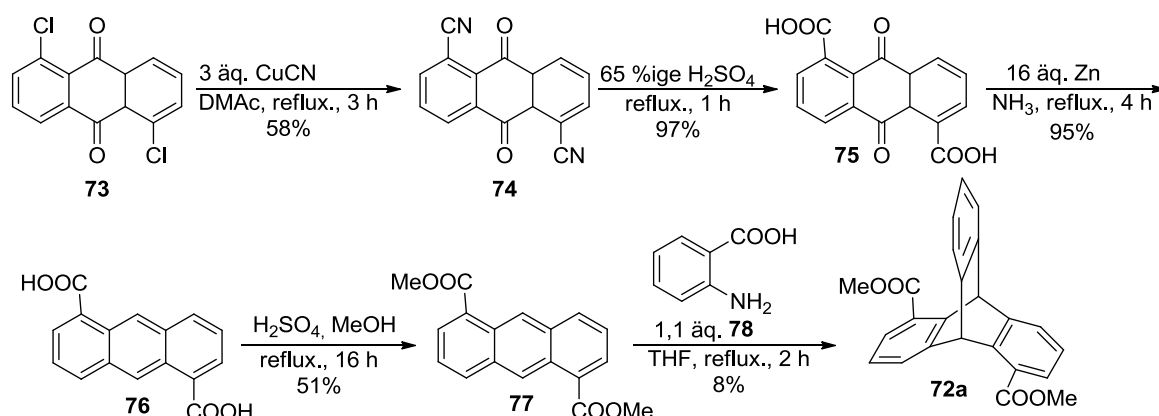
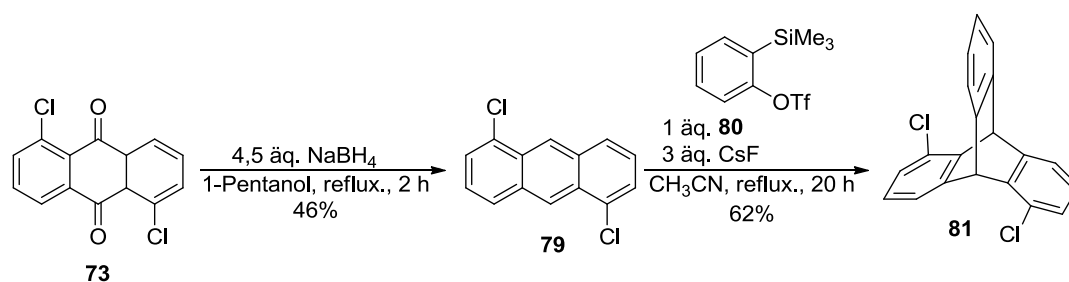
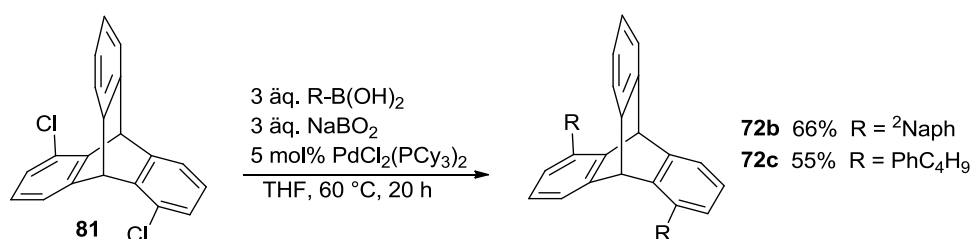


Abb. 70: Darstellung von 2,7-Di-(methoxycarbonyl)-triptycen (**72a**).

Die verfolgte Synthesestrategie eignete sich nicht, um weitere Derivate herzustellen. Es wurde nun ein einfacherer Ansatz zur Erzeugung von direktverknüpften 2,7-disubstituierten Triptycenen gewählt.^[102] Ausgehend von **73** konnte mittels NaBH₄-Reduktion in 1-Pentanol 1,5-Dichloranthracen (**79**) erhalten werden. Die nachfolgende Diels-Alder-Reaktion mit *ortho*-(Trimethylsilyl)phenyl-triflat (**80**) als Arinquelle lieferte das chirale 2,7-Dichlortriptycen (**81**) in guter Ausbeute.

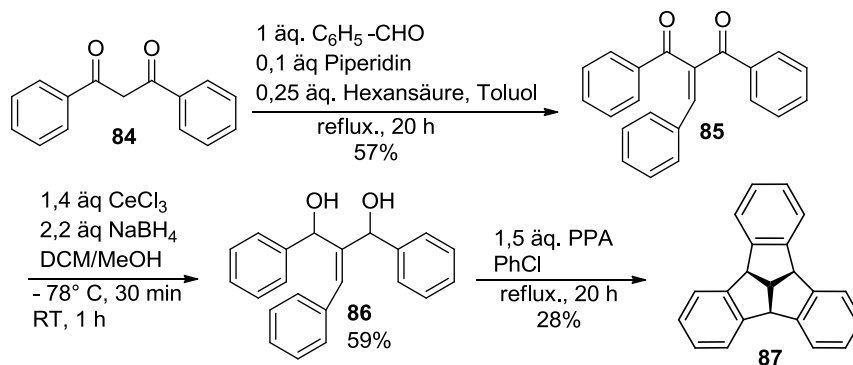
Abb. 71: Darstellung von 2,7-Dichlortriptycen (**81**).

Verbindung **81** diente als Kupplungsplattform zur Darstellung des 2-Naphthyl- und 4-Butylphenyl-substituierten Derivats (**72b**, **72c**). Die durch PdCl₂(PCy₃)₂-katalysierten Suzuki-Reaktionen verliefen erfolgreich und lieferten die gewünschten disubstituierten Produkte, welche nachträglich in die Enantiomere aufgetrennt werden konnten.

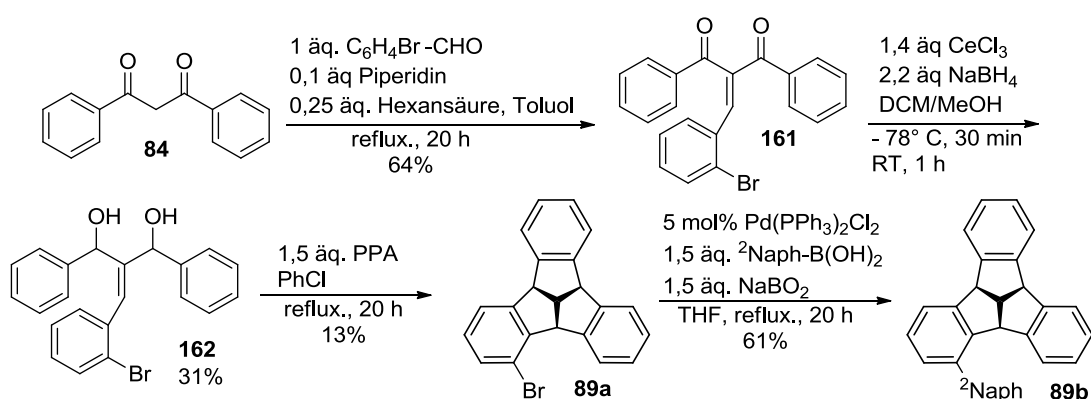
Abb. 72: Darstellung von 2,7-disubstituierten Triptycenen (**72b**, **72c**).

4.5. Darstellung der Tribenzotriquinacene

Um chirale Tribenzotriquinacen-Verbindungen im LC-host MLC-6260 auf deren Verdrillungseigenschaften zu untersuchen, wurde die von Hopf und Mitarbeitern veröffentlichte Syntheseroute zur Darstellung von **87** und **89a** durchgeführt.^[105] Durch Knoevenagel-Kondensation von **84** mit Benzylaldehyd konnte **85** in 57% Ausbeute erhalten werden. Die nachfolgende Luche-Reduktion lieferte **86** als diastereomere Mischung. Die Trennung der Diastereomere erfolgte mittels Flash-Chromatographie. Die diastereomerenreine Verbindung von **86** wurde anschließend in einer Cyclisierungsreaktion mit Polyphosphorsäure zum Tribenzotriquinacen (**87**) in 28% Ausbeute (Literaturausbeute: 32%) umgesetzt.

Abb. 73: Darstellung von Tribenzotriquinacen (**87**).

Nachdem sich die Synthese als gut durchführbar erwies, wurde das chirale Derivat **89a** synthetisiert. Die Herstellung erfolgte analog zur Tribenzotriquinacen-Synthese. Als Ausgangsmaterial diente Dibenzoylmethan (**84**) und 2-Brombenzaldehyd. Die Knoevenagel-Reaktion verlief in vergleichbarer Ausbeute. Nach Reduktion zur diastereomeren Mischung von **162** erfolgte ebenfalls eine Flashchromatographie, um die Diastereomere voneinander zu trennen. Bei dieser Trennung konnte nur eine kombinierte Ausbeute von 31% erreicht werden, da die Diastereomere sehr ähnliche R_f -Werte aufwiesen. Mit der diastereomerenreinen Verbindung von **162** konnte anschließend die Cyclisierungsreaktion zu **89a** durchgeführt werden. Im Vergleich zur Cyclisierung von **86** zu **87** zeigte diese Reaktion eine deutlich schlechtere Ausbeute (13%). **89a** konnte erfolgreich mittels chiraler HPLC in die entsprechenden Enantiomere aufgetrennt werden. Die enantiomerenreine Verbindung **89a** wurde anschließend in einer Suzuki-Reaktion zum 2-Naphthyl-substituierten Tribenzotriquinacenderivat in guter Ausbeute umgesetzt.

Abb. 74: Darstellung von 1-(2-Naphthyl)-tribenzotriquinacen (**89b**).

4.6. Messung und Diskussion der HTP-Werte

Die HTP-Werte wurden nach der beschriebenen Grandjean-Cano-Methode bestimmt. Die hergestellten chiralen Verbindungen wurden im LC-host MLC-6260 abhängig von ihrer Löslichkeit und Verdrillungsstärke in zwei verschiedenen Konzentrationen gelöst. Eine typische Messkonzentration beträgt zum Beispiel 0,1 und 0,2%. Die angesetzten Mischungen wurden mit einer Heizplatte langsam bis zum Klärpunkt erwärmt. Anschließend füllte man diese mit Hilfe einer Spritze über einen Filter in die Keilzelle. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops wurden die Disklinationslinien bestimmt. Dabei betrug die Messtemperatur stets 20 °C. Aus diesen Grandjean-Cano-Linien kann nun mit der in 2.4. beschriebenen Formel die Ganghöhe p berechnet werden. Die beiden ermittelten Ganghöhen liefern zwei HTP's. Aus diesen wurde der Mittelwert bestimmt. Beim host MLC-6260 handelt es sich um eine komplexe LC-Mischung, mit der repräsentative Messergebnisse produziert werden konnten.

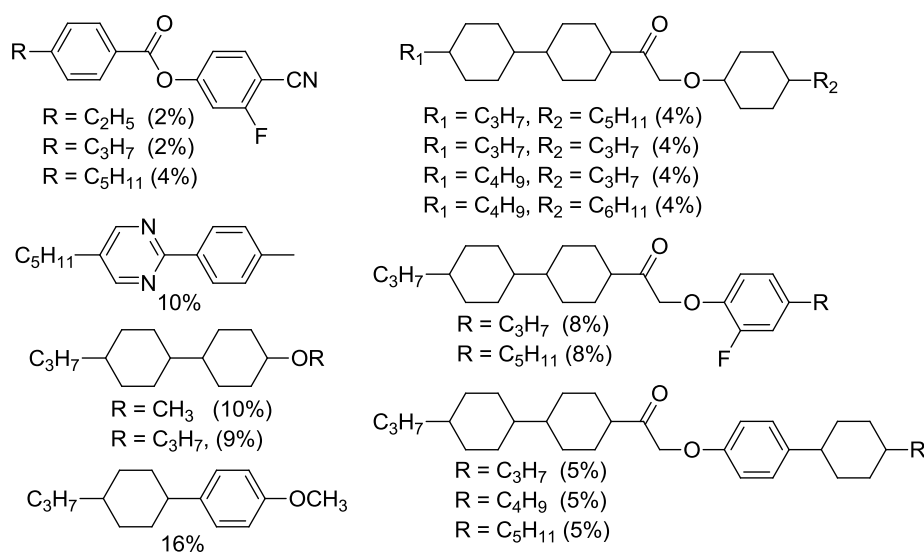
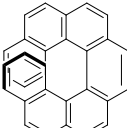
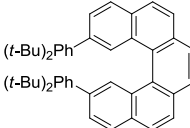
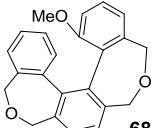
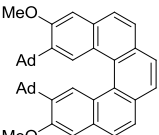
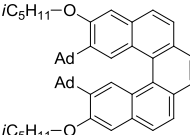
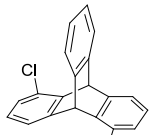
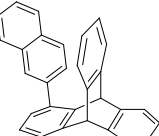
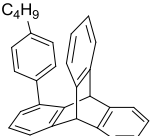
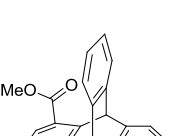
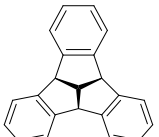
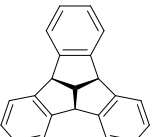
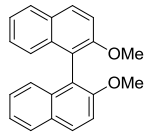
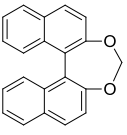
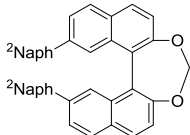
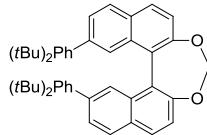
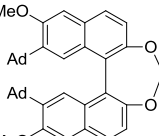
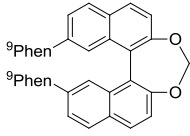
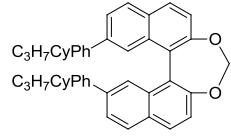
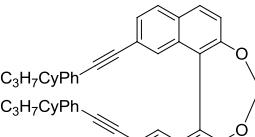
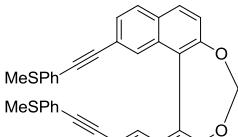
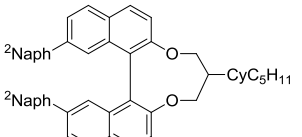
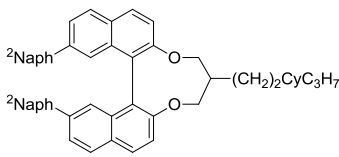
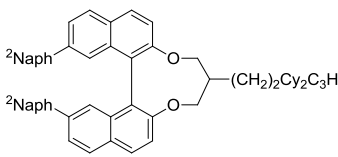
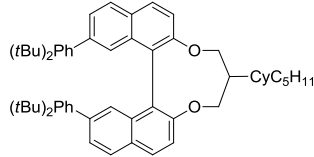
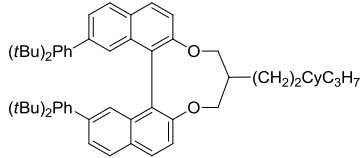
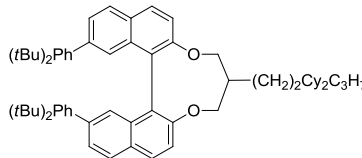
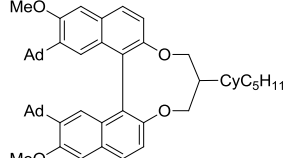
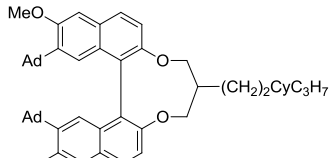
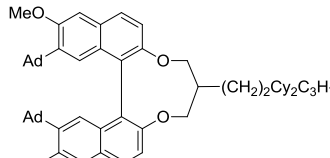
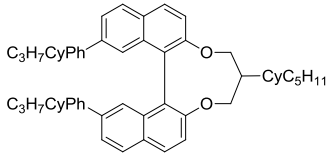
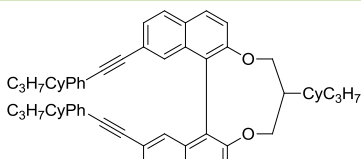
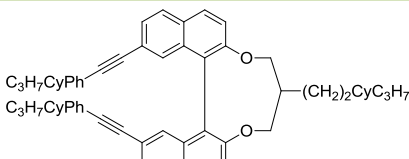
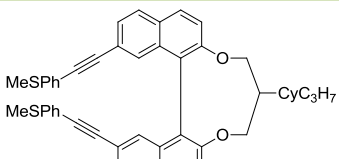
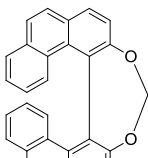
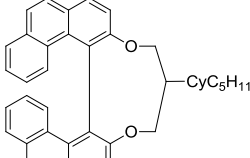
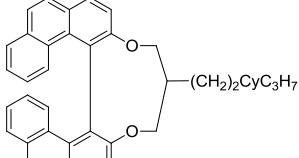
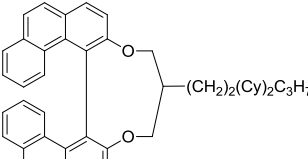


Abb. 75: Zusammensetzung von MLC-6260.

Es wurden die folgenden chiralen Verbindungen auf ihre Verdrillungseigenschaften untersucht:

- Helicene, welche oberhalb der Raumtemperatur als Enantiomere stabil vorliegen können
- disubstituierte Triptycenverbindungen
- monosubstituierte Tribenzotriquinacen-Derivate
- 7,7'-disubstituierte Binaphthalin-Derivate (methylen- und mesogenverbrückt)
- Biphenanthryl-Derivate (methylen- und mesogenverbrückt)

		
39	46b	68
HTP [μm^{-1}] = 51		
		
126	134	81
n. b.	13	1
		
72b	72c	72a
5	6	5
		
89a	89b	163
0	5	4
		
55	55a	55b
41	65	3
		
55c	55d	55e
14	63	102
		
55f	55g	139a
114	56	119

 <p>140a</p>	 <p>141a</p>	 <p>139b</p>
108	120	57
 <p>140b</p>	 <p>141b</p>	 <p>139c</p>
50	57	94
 <p>140c</p>	 <p>141c</p>	 <p>149</p>
67	79	116
 <p>150</p>	 <p>151</p>	 <p>152</p>
111	99	102
 <p>35a</p>	 <p>36a</p>	 <p>36b</p>
32	75	59
 <p>36c</p>		
49		

Tab. 1: Untersuchte chirale Dotierstoffe in MLC-6260.

[7]Helicen (**39**) besitzt ein mittelhohes Verdrillungsvermögen. Dagegen zeigen die 2,13-disubstituierten [5]Helicene (**46b**, **134**) nur schwache Verdrillungseigenschaften, was vermutlich auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten zurückzuführen ist. Diese voluminösen Gruppen schränken die Wechselwirkung zwischen dem Wirtmolekül und der chiralen Oberfläche des Dotierstoffmoleküls ein. Die Heterohelicen-Verbindung **68** besitzt ebenfalls ein eher schwaches Verdrillungsvermögen. Auch die neuartigen schaufelradförmigen Verbindungen (**72a**, **72b**, **72c**, **81**) und die schalenartigen Tribenzotriquinacene (**89a**, **89b**) sind unauffällige Dotierstoffe. Hierbei zeigte sich lediglich, dass polarisierbare und aromatische Reste einen geringen Anstieg verursachen können. Bemerkenswerte Verdrillungseigenschaften konnten bei der Untersuchung von 7,7'-disubstituierten Binaphthalin-Derivaten festgestellt werden. Erwartungsgemäß besitzt das unverbrückte 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthalin (**163**) einen niedrigen HTP-Wert von $4 \mu\text{m}^{-1}$ und das methylenverbrückte Derivat **55** ein vielfach höheres Verdrillungsvermögen (HTP-Wert = $41 \mu\text{m}^{-1}$). Unsubstituierte verbrückte Derivate besitzen in MLC-6260 mittelhohe und vergleichbare HTP-Werte (siehe Abb. 76). Fügt man nun einen weiteren Substituenten am Binaphthyl-Gerüst hinzu, so sinkt das Verdrillungsvermögen (siehe Abb. 76).

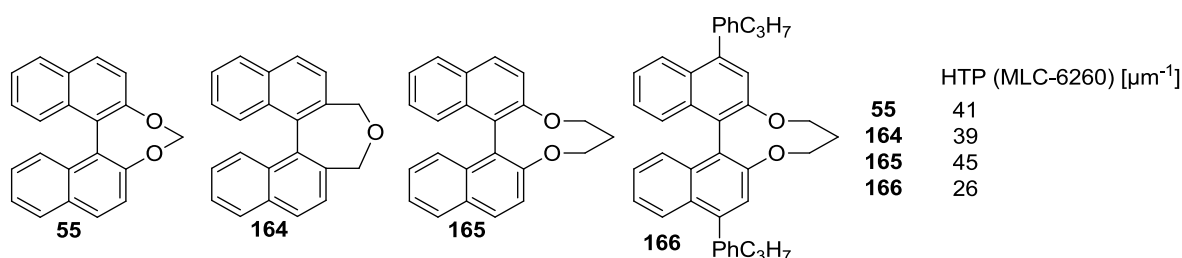


Abb. 76: 2,2'-Etherverbrückte 1,1'-Binaphthyle.

Dieser Effekt konnte auch bei den methylenverbrückten 7,7'-disubstituierten Binaphthalin-Derivaten **55b** und **55c** beobachtet werden. Jedoch zeigt das mit 2-Naphthyl-Gruppen versehene **55a** den gegenteiligen Effekt und ein erstaunlich starkes Verdrillungsvermögen ($\text{HTP} = 65 \mu\text{m}^{-1}$). Auch die stark polarisierbaren 9-Phenanthryl-Gruppen bewirken einen Anstieg ($\text{HTP} = 63 \mu\text{m}^{-1}$). Da die Positionen 7 und 7' einen starken Einfluss auf das Verdrillungsvermögen ausübten, wurden die stark polarisierbaren durch mesogene Gruppen ersetzt. Das Derivat **55e** besitzt eine eindrucksvolle HTP von $102 \mu\text{m}^{-1}$. Das Hinzufügen zusätzlicher Ethinylelemente (**55f**) bewirkt ein nochmal höheres und außerordentlich starkes Verdrillungsvermögen von $114 \mu\text{m}^{-1}$. Eine Erklärung für diese enorm hohe Verdrillung sollte an der chiralen Oberfläche des Dotierstoffs erkennbar sein. Die mesogene Funktionalisierung an den Positionen 7 und 7' bewirkt, dass sich diese stäbchenförmigen Einheiten kreuzen und übereinanderstehend einen Helixausschnitt bilden. Die umgebenden Wirtmoleküle setzen durch chirale Induktion diese helikale Verdrillung fort und bilden besonders kleine Ganghöhen. Im Zuge dieser Annahme sollte die Wechselwirkung zwischen

einem derartigen methylenverbrückten Binaphthyl und Wirtmolekül folgendermaßen dargestellt werden:

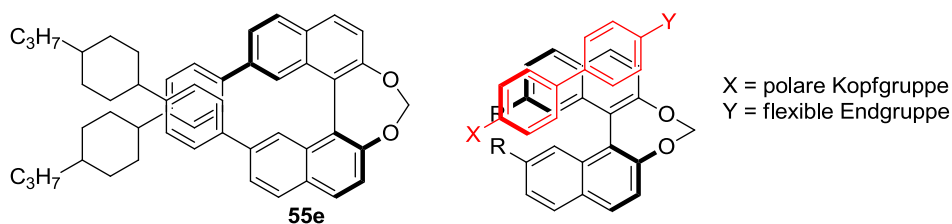


Abb. 77: 7,7'-Mesogenfunktionalisiertes Methylenedioxy-1,1'-binaphthyl **55e** bildet Helixausschnitt (links). Wechselwirkung zwischen einem verbrückten 7,7'-disubstituierten Binaphthyl mit einem Wirtmolekül (rechts).

Das Ethinyl-thioanisol-substituierte Derivat **55g** besitzt einen mittelhohen HTP-Wert von $56 \mu\text{m}^{-1}$. Aufgrund der Tatsache, dass das 2,2'-mesogenverbrückte Binaphthol-Derivat **57** den bis dato höchsten HTP-Wert ($\text{HTP} = 95 \mu\text{m}^{-1}$) besaß, wurden auch die 7,7'-disubstituierten Binaphthole mesogenverbrückt. Auch hierbei konnte ein erstaunlicher Effekt beobachtet werden. Während das Hinzufügen von Substituenten in Position 6 und 6' am Derivat **57** einen moderaten bis dramatischen Abfall des Verdrillungsvermögens verursacht (siehe Abb. 78), zeigen die meisten 2,2'-mesogenverbrückten Binaphthol-Derivate mit Substituenten in Position 7 und 7' deutlich höhere HTP-Werte als ohne.

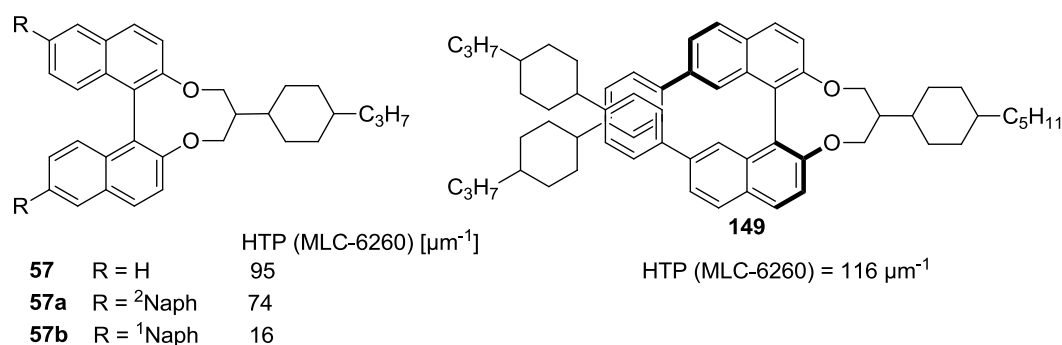


Abb. 78: 2,2'-mesogenverbrückte Binaphthol-Derivate

Besonders hervorzuheben ist zum Beispiel Verbindung **149** mit einer HTP von $116 \mu\text{m}^{-1}$. Erstaunlicherweise erzielen die mit zusätzlichen Ethinylelementen versehenen Derivate **150** und **151** eine niedrigere HTP als die entsprechenden methylenverbrückten Derivate. Auch die mit 2-Naphthyl-Gruppen versehenen mesogenverbrückten Derivate besitzen sehr hohe HTP-Werte (119 (**139a**) und 120 (**141a**) μm^{-1}). Die neuartigen methylen- und mesogenverbrückten 4,4'-Biphenanthryle (**35a**, **36a**, **36b**, **36c**) zeigten im Vergleich zu den entsprechenden Binaphthylstrukturen schwächere, aber dennoch gute Verdrillungseigenschaften.

4.7. Computerchemische Rechnungen^[112,113]

Mit Hilfe der Computerprogramme *Spartan06* und *Gaussian09* wurden einige DFT-Rechnungen durchgeführt, um geometrioptimierte Strukturen darzustellen.^[114] Hierbei wurde das Funktional B3LYP mit dem Basissatz 6-31G(d) als Standardmethode verwendet. Als besonders interessante Strukturen zeigten sich die 2,13-disubstituierten [5]Helicene. Diese Strukturen sind aufgrund sterischer Repulsion unterschiedlich stark verzerrt. Ein Maß für die Verzerrung dieser Strukturen ist der Diederwinkel (Θ in $^\circ$). Dieser korreliert mit der Racemisierungsbarriere und kann aus den berechneten Strukturen bestimmt werden. Weiterhin wurde das Funktional M06-2X verwendet, um Dispersionswechselwirkungen zu berücksichtigen.

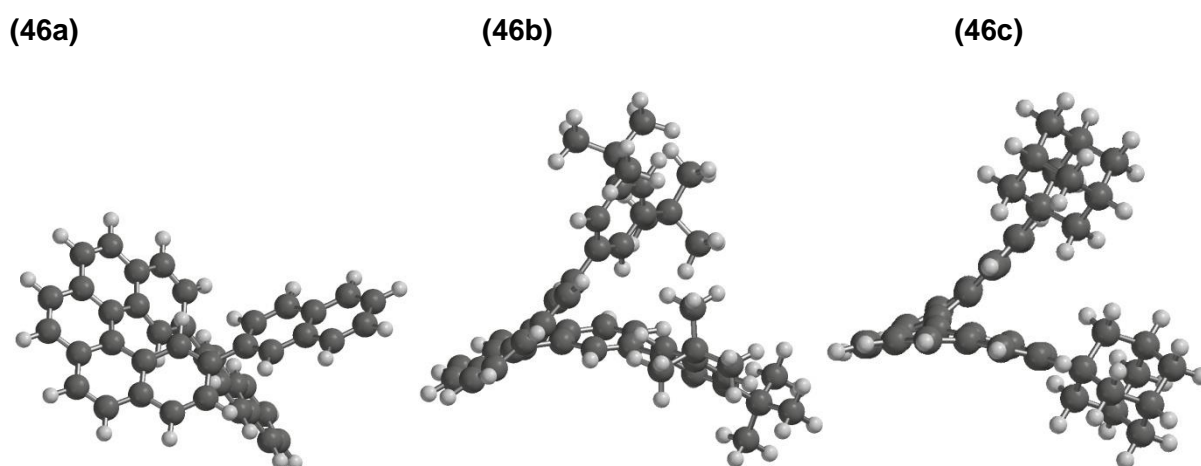


Abb. 79: Mit B3LYP/6-31G(d)-optimierte Strukturen **46a**, **46b** und **46c**.

Der ermittelte Diederwinkel der berechneten Struktur unterscheidet sich je nach Funktional zum Teil deutlich von der experimentell bestimmten Kristallstruktur. Jedoch sollte berücksichtigt werden, dass die Berechnungen für die Gasphase gelten und keine Kristallpackungseffekte einbeziehen.

	Θ (46a) in $^\circ$	Θ (46b) in $^\circ$	Θ (46c) in $^\circ$
B3LYP/6-31G(d)	30,5	30,9	34,9
M06-2X	28,4	28,6	34,2
experimentell	27,4	32,2	33,5

Tab. 2: Diederwinkel der Verbindungen **46a**, **46b**, **46c** aus berechneten und kristallographischen Daten.

Wie erwartet, weichen die Diederwinkel der B3LYP/6-31G(d)-optimierten Strukturen stark von den experimentell ermittelten Werten ab. Das Funktional M06-2X liefert hier eine deutlich bessere Strukturvorhersage. Im Fall von **46a** weicht der Diederwinkel der M06-2X-

optimierten Struktur um ca. 1° ab, bei Struktur **46c** sogar nur um $0,7^\circ$. Der aus der Kristallstruktur bestimmte Diederwinkel von **46b** stimmt jedoch am ehesten mit dem aus der B3LYP/6-31G(d)-optimierten Struktur überein (Abweichung $1,3^\circ$). Im Allgemeinen können die berechneten Strukturen im Hinblick auf den Diederwinkel als plausibel angesehen werden. In den DFT-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP/6-31G(d) werden die Substituenten in Position 2 und 13 als sterisch repulsiv betrachtet, weshalb auch die Struktur stärker verzerrt ist. Das Funktional M06-2X deckt dagegen die auftretenden anziehenden Dispersionswechselwirkungen zwischen den voluminösen Substituenten auf. Ein weiteres Indiz für die bemerkenswerte Stabilität von **46b** und **46c** ergibt sich ebenfalls aus dem Vergleich der Kristallstruktur mit den berechneten Strukturen. Betrachtet man beispielsweise die Kristallstruktur von **46b** so fällt auf, dass der Abstand (d in [Å]) der nahezu übereinanderliegenden H-Atome an C-1 und C-14 deutlich von den berechneten Strukturen abweicht. Auch **46c** zeigt diesen Effekt, während das racemisierungsempfindliche **46a** vergleichbare Abstände aufweist. Scheinbar überwinden die Strukturen **46b** und **46c** die sterische Hinderung und rücken aufgrund attraktiver Wechselwirkungen näher zusammen. Somit können die Adamantyl- und Di-*tert.*-butylphenyl-Gruppen nicht nur als sterisch repulsiv sondern auch als Dispersionsenergiedonoren betrachtet werden.

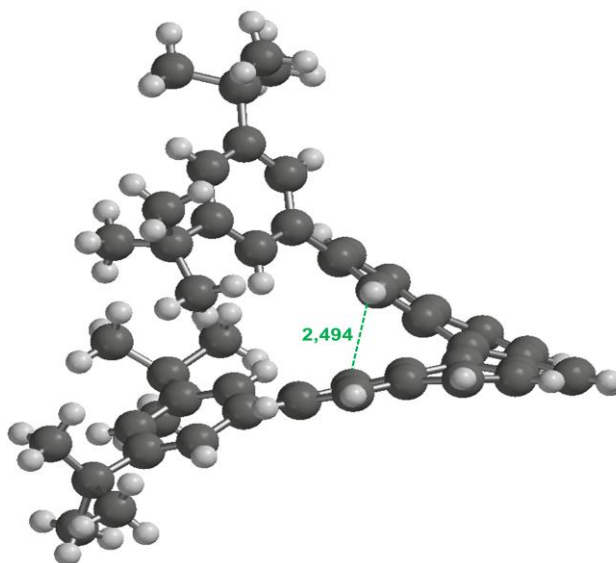


Abb. 80: Kristallstruktur von **46b** mit gemessenem Abstand (d in [Å]) zwischen den H-Atomen von C-1 und C-14.

	$d(\text{H}\cdots\text{H})$ in [Å] (46a)	$d(\text{H}\cdots\text{H})$ in [Å] (46b)	$d(\text{H}\cdots\text{H})$ in [Å] (46c)
B3LYP/6-31G(d)	2,696	2,723	2,743
M06-2X	2,652	2,702	2,680
experimentell	2,617	2,494	2,510

Tab. 3: Gemessene Abstände zwischen den H-Atomen von C-1 und C-14.

Weitere DFT-Rechnungen (Methode B3LYP/6-31G(d)) wurden an den rigiden methylenverbrückten Binaphthyl- und Biphenanthrylstrukturen durchgeführt. Aus den Geometrieoptimierungen wurde in *Gaussian09* die Polarisierbarkeit dieser Strukturen berechnet, um diese mit dem Verdrillungsvermögen in Beziehung zu setzen. *Gaussian09* legt das Koordinationssystem aufgrund von Symmetrieeigenschaften fest und gibt die Polarisierbarkeitstensoren α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , α_{xz} , α_{yz} , α_{zz} in atomaren Einheiten aus. Die Polarisierbarkeitstensoren der folgenden Strukturen wurden ermittelt:

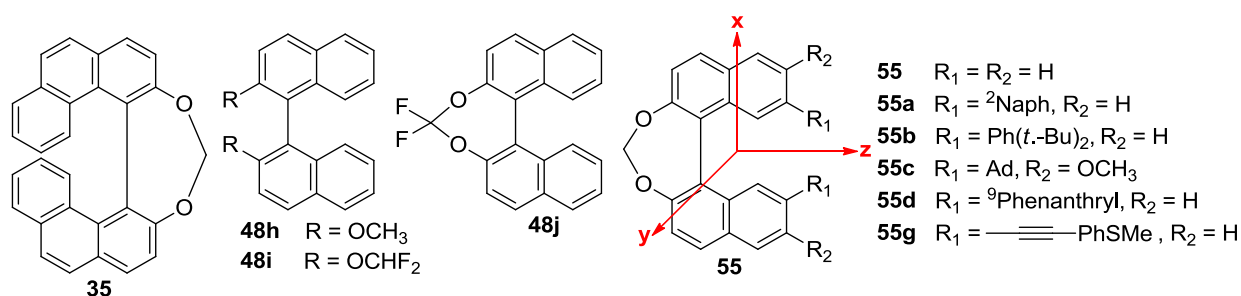


Abb. 81: Mittels *Gaussian* berechnete Strukturen sowie die beispielhafte Darstellung von **55** im eingefügten Koordinatensystem.

Geht man davon aus, dass sich das chirale Gastmolekül parallel zum Wirtmolekül anordnet, so sollten für die Wechselwirkungen die Achsen x und z relevant sein. Mit steigender Polarisierbarkeit müssten stärkere anziehende Wechselwirkungen zwischen Dotierstoff und Wirtmolekül existieren. Desweiteren sollte das Wirtmolekül eine stärkere chirale Induktion erfahren, wenn sich die Polarisierbarkeiten in der xz-Ebene des chiralen Gastmoleküls deutlich voneinander unterscheiden.

Verbindung	α_{xx}	α_{zz}	$ \alpha_{xx} - \alpha_{zz} $	HTP [μm^{-1}]
35	284,9	359,3	74,4	32
48h	283,6	235,5	48,1	4
48i	262,6	284,6	22	7
48j	125,9	263,8	137,9	35
55	127,9	264,3	136,4	41
55a	451,5	591,8	140,3	65
55b	525,2	620,9	95,7	3
55c	443,6	507,2	63,6	14
55d	482,3	698,5	216,2	63
55g	466,5	760,4	293,9	56

Tab. 4: Berechnete Polarisierbarkeitstensoren der in Abb. 81 dargestellten Strukturen.

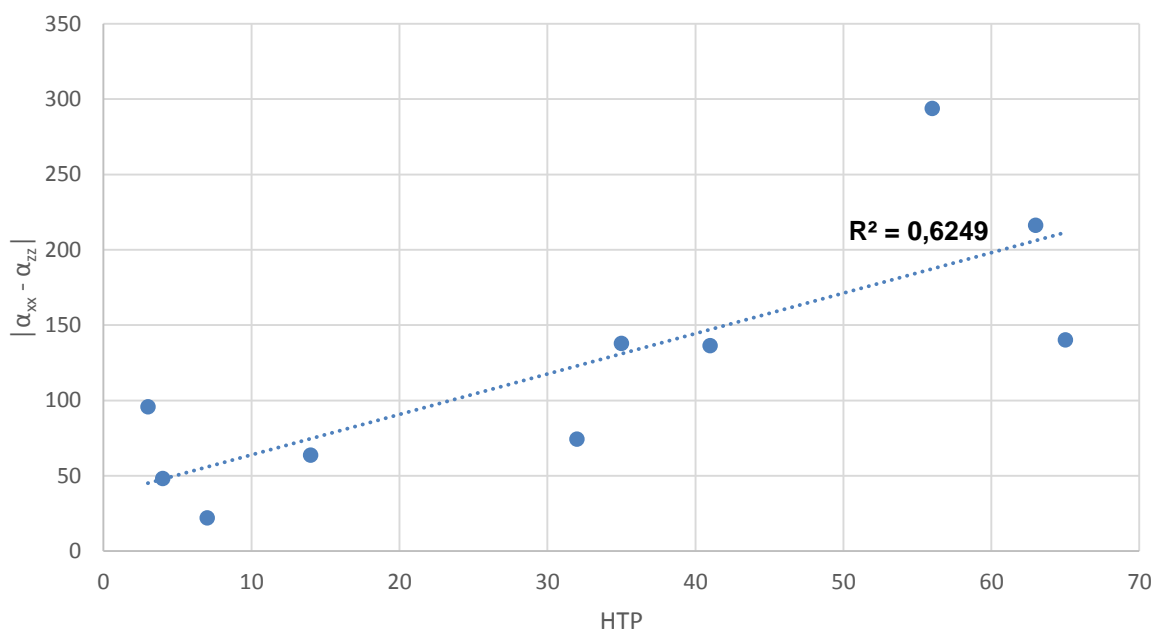


Abb. 82: Korrelation zwischen der Polarisierbarkeitsdifferenz ($|\alpha_{xx} - \alpha_{zz}|$) und der HTP.

Das obige Diagramm bestätigt diese Vermutung. Es ist erkennbar, dass das Verdrillungsvermögen mit der Polarisierbarkeitsdifferenz zwischen der x- und z-Achse teilweise gut korreliert. Hohe HTP-Werte werden erzielt, wenn die Polarisierbarkeit in z-Richtung besonders hoch und gleichzeitig die Polarisierbarkeit in x-Richtung kleiner ist. Abweichungen entstehen, wenn sich in Position 7 und 7' voluminöse Reste befinden, welche nicht eindeutig in Richtung der z-Achse zeigen (siehe **55b**). Einen besonders starken Einfluss üben die stark polarisierbaren aromatischen Reste 2-Naphthyl und 9-Phenanthryl auf das Verdrillungsvermögen aus (siehe **55a** und **55d**). Auch das Ethinyl-thioanisol-Derivat (**55g**) zeigt einen relativ hohen HTP-Wert. Jedoch wurde hier aufgrund der hohen Polarisierbarkeitsdifferenz ein noch stärkeres Verdrillungsvermögen erwartet.

5. Zusammenfassung

Ziel der hier vorliegenden Doktorarbeit war die Synthese und physikalische Untersuchung verschiedener neuartiger chiraler Dotierstoffe in der flüssigkristallinen Wirtphase MLC-6260. Chirale Dotierstoffe können cholesterische Phasen mit einer helikalen Makrostruktur induzieren, wenn man diese in einer nematischen LC-Mischung löst. Im Fokus standen insbesondere Helicene und helicenartige Verbindungen, die aufgrund ihrer eigenen Helizität auch eine helikale verdrehte Struktur aus stäbchenförmigen LC-Verbindungen generieren können. In diesem Zusammenhang konnte erstmalig gezeigt werden, dass 2,13-disubstituierte [5]Helicen-Derivate als Enantiomere bei Raumtemperatur stabil vorliegen können. Zwar üben einfache Substituenten in Position 2 und 13 einen nur kleinen Effekt auf die Racemisierungsbarriere aus, jedoch können sterisch anspruchsvolle Gruppen (Ph(*tert.*-Bu)₂, Ad) die thermische Stabilität der einzelnen Enantiomere gezielt erhöhen. So racemisiert beispielsweise 2,13-Bis(3,5-di-*tert.*-butylphenyl)-[5]helicen (**46b**) erst oberhalb von 50 °C. Die 2,13-Diadamantyl-substituierte [5]Helicenverbindung **134** zeigte eine noch erstaunlichere Stabilität. Die enantiomerenreine Verbindung **134** konnte für 2 h bei 100 °C in Dioxan gerührt werden, ohne auch nur ansatzweise zu racemisieren. In beiden Fällen zeigen die sterisch anspruchsvollen Substituenten eine stabilisierende Wirkung im Hinblick auf das Racemisierungsverhalten der [5]Helicene. Dieses Ergebnis beweist, dass 2,13-disubstituierte [5]Helicene oberhalb der Raumtemperatur als Enantiomere stabil vorliegen können, wenn voluminöse Substituenten gewählt werden. Die bemerkenswerten Racemisierungstemperaturen von **46b** und **134** sind wohl hauptsächlich auf die sterische Repulsion der in 2,13-befindlichen Substituenten zurückzuführen. Jedoch könnten auch Dispersionskräfte maßgeblich verantwortlich für die Erhöhung der Racemisierungsbarriere sein.

Die Untersuchung verschiedenförmiger chiraler Dotierstoffe im host MLC-6260 zeigt, dass schalen- und schaufelradförmige Strukturen schwache Verdrillungseigenschaften besitzen. Bessere Verdrillungsvermögen besitzen die chiralen Verbindungen **35a**, **39** und **68** mit helikaler Struktur. Das Verdrillungsvermögen von [7]Helicen (**39**) ist stärker als das eines unsubstituierten methylenedioxy-verbrückten Binaphthyls (**55**). Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass auch [5]Helicene ähnliche HTP-Werte wie ihre strukturell verwandten methylenedioxy-verbrückten Binaphthyle erzielen würden. Leider stellt die niedrigere Racemisierungsbarriere eine große Herausforderung dar. Um oberhalb von RT stabile enantiomerenreine [5]Helicene zu generieren, wurden in Position 2 und 13 besonders sperrige und voluminöse Substituenten eingeführt. Diese Substituenten bewirken allerdings einen starken Abfall des HTP-Werts, aufgrund der eingeschränkten Wechselwirkung zwischen der Biaryl-Einheit und den LC-Molekülen (siehe Abb. 83).

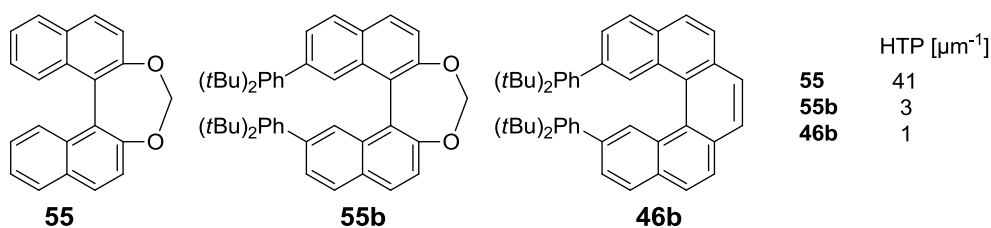


Abb. 83: Methylenedioxy-verbrückte Binaphthylstrukturen (**55**, **55b**) und das zu **55b** strukturell verwandte [5]Helicen-Derivat (**46b**).

Als besonders effiziente „Verdriller“ erwiesen sich 7,7'-disubstituierte methylenedioxy-verbrückte Binaphthyle mit axialer Chiralität. Es wurden außerordentlich hohe HTP-Werte in MLC-6260 erzielt, wenn die Substituenten eine flache, längsförmige Gestalt und/oder eine stark polarisierende Gruppe besitzen (siehe Abb. 84).

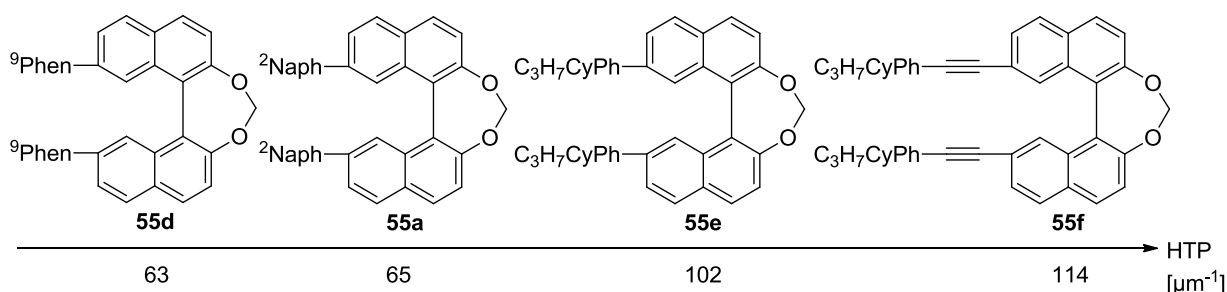


Abb. 84: 7,7'-Disubstituierte methylenedioxy-verbrückte Binaphthylstrukturen in Abhängigkeit ihres Verdrillungsvermögens in MLC-6260.

Die hohen HTP-Werte lassen sich durch zwei wesentliche Faktoren erklären: Zum einen konnte eine Korrelation zwischen der Polarisierbarkeit (xz-Ebene) des methylenedioxy-verbrückten Binaphthyls und dem resultierenden Verdrillungsvermögen beobachtet werden und zum anderen ist die strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem Dotierstoff und den host-Molekülen entscheidend. So bewirken mesogene Reste in den einflussreichen Positionen 7 und 7' ein eindrucksvolles Verdrillungsvermögen von $102 \mu\text{m}^{-1}$ (**55e**). Zusätzliche Ethynylelemente (**55f**), welche die Polarisierbarkeit in Richtung der z-Achse erhöhen, verursachen einen weiteren Anstieg der HTP auf $114 \mu\text{m}^{-1}$. Vermutlich ist der in **55e** und **55f** vorgegebene Helixausschnitt verantwortlich für die besonders starke chirale Induktion der host-Moleküle. Noch stärkere Verdrillungseigenschaften konnten festgestellt werden, wenn die in Position 2 und 2' befindlichen O-Atome mesogenverbrückt wurden. Diese zusätzliche mesogene Funktionalisierung bewirkte bei allen 7,7'-disubstituierten Binaphthylen (Ausnahme: 4-(4-Propylcyclohexyl)phenylethynyl-Einheiten) einen deutlichen Anstieg im Verdrillungsvermögen.

6. Ausblick

Die Synthese neuer chiraler Dotierstoffe für flüssigkristalline Phasen ist ein wichtiger Forschungsbereich in der organischen Chemie und besitzt ein großes Potential. Als sehr effiziente Dotierstoffe erwiesen sich 7,7'-disubstituierte methylendioxy-verbrückte Binaphthyle mit polarisierbaren und mesogenen Gruppen. Binaphthyle mit Substituenten in diesen Positionen sind im Vergleich zu 6,6'-disubstituierten Derivaten weniger bekannt. Demzufolge sollten unbedingt weitere 7,7'-disubstituierte Binaphthyle synthetisiert werden, um den Einfluss der Substituenten auf das Verdrillungsvermögen genauer zu untersuchen. Interessante Substituenten könnten beispielsweise Biphenylreste, mit Ethinylelementen versehene Biphenylgruppen oder Diphenylacetyleneinheiten sein (siehe Abb. 85).

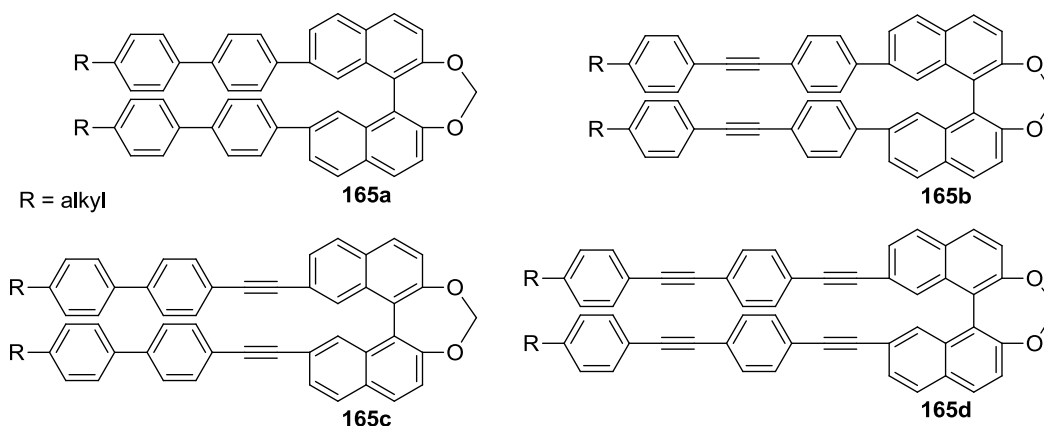


Abb. 85: 7,7'-Disubstituierte methylendioxy-verbrückte Binaphthylstrukturen.

Desweiteren sollten auch andere Linker, wie zum Beispiel Carboxygruppen in Betracht gezogen werden. So könnten ausgehend von 2,7-Dihydroxynaphthalin (**49**) verschiedene Veresterungsreaktionen zur Generierung von 7-substituierten 2-Naphtholen durchgeführt werden.^[115] Die nachfolgende oxidative Kupplung mit Cu-TMEDA würde das gewünschte 1,1'-Bi-2-naphthol-Derivat liefern, welches im weiteren Verlauf methylen- oder auch mesogenverbrückt werden könnte.

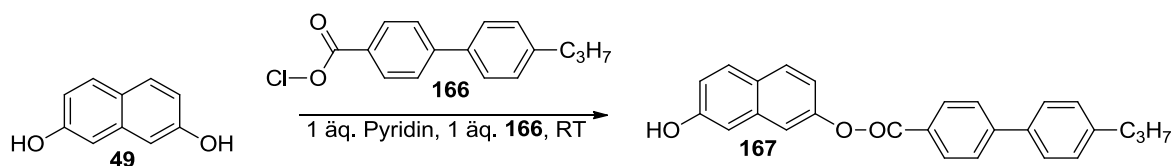


Abb. 86: Synthese eines 7-substituierten 2-Naphthols mit Carboxylgruppe als Linker.

Für das bessere Verständnis der chiralen Induktion wären auch methylenedioxy-verbrückte Binaphthyle interessant, welche nur in 7-Position eine mesogene Gruppe enthalten. Diese Derivate könnten ausgehend von 7-Bromo-2-naphthol erhalten werden.

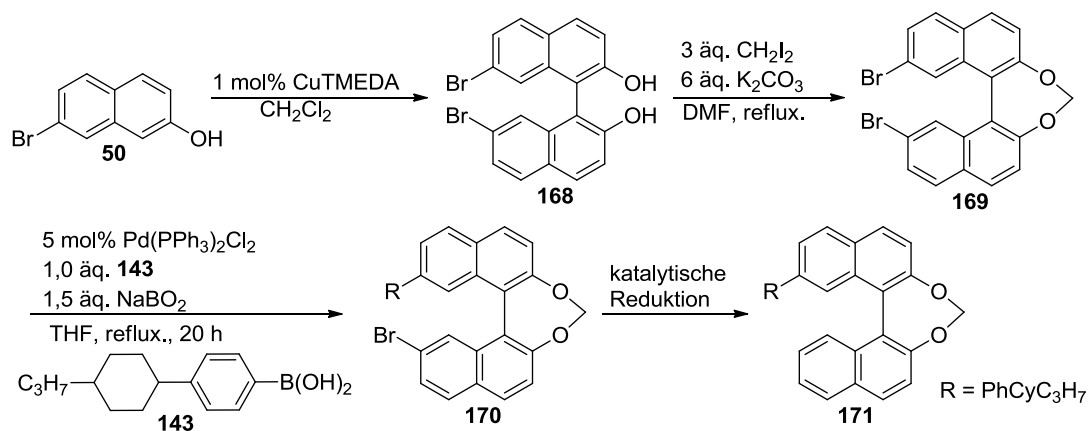


Abb. 87: Synthese eines 7-substituierten methylenedioxy-verbrückten Binaphthyls.

7. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Bei den verwendeten getrockneten Lösungsmitteln handelte es sich um gebrauchsfertige SeccoSolv®-Lösungsmittel, welche eine hohe Reinheit und einen äußerst niedrigen Wassergehalt besitzen. Die für die Synthesen verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Aldrich, Alfa Aesar und Merck bezogen. Dabei besaßen die Chemikalien entweder die Qualitätsstufe „zur Analyse“ oder „zur Synthese“.

7.1. Chromatographie

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Trennung und Reinigung der Produkte erfolgte über Kieselgel mit einer Korngröße von 0,063 – 0,2 mm. Dabei wurde die Zusammensetzung des Laufmittels während des Trennverfahrens entweder konstant gehalten (isokratisch) oder kontinuierlich verändert (Gradient). Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelplatten der Firma Merck verwendet. Um Substanzen auf der Kieselgelplatte sichtbar zu machen, wurde mit den folgenden Sprühreagenzien angefärbt:

- Molybdatophosphorsäure-Lösung: 100 g Molybdatophosphorsäure in 1 L Ethanol
- Kaliumpermanganat-Lösung: 10 g Kaliumpermanganat + 40 g NaOH in 1 L Wasser
- Cersulfat-Lösung: 20 g Cersulfat + 200 g Trichloressigsäure + 100 mL Konz. H_2SO_4 in 0,8 L Wasser

Flash-Chromatographie

Die vollautomatisierte Flash-Chromatographie ist eine moderne Methode, um Verbindungen mit einer hohen Trennleistung aufzureinigen. Dieses Trennverfahren wurde angewendet, wenn die gewöhnliche Säulenchromatographie keine ausreichende Trennung erzielen konnte.

- Gerätetyp: CombiFlash RF⁺, UV- /Vis-Detektor
- Trennsäulen: aus Polypropylen gefertigte Einmal-Säulen, industriell mit Flash-Kieselgel gepackt

Präparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die präparative HPLC ist eine weitere säulenchromatographische Methode, um Substanzen aufzureinigen. Dieses Verfahren wurde angewendet, wenn sich die R_f -Werte der voneinander zu trennenden Verbindungen kaum oder gar nicht unterschieden.

- Gerätetyp: Knauer Anlage mit UV-Detektor
- Trennsäule: 300-100 LiCrospher RP-18

Enantiomerentrennung

Die Trennung eines racemischen Gemisches zur Erhaltung eines enantiomerenreinen Produkts erfolgte an einer chiralen HPLC der folgenden Gerätetypen:

- SFC minigramm, UV-Detektor 220 nm, verwendete Säule: Chiralpak AD-H
- HPLC LaPrep, UV-Detektor 220 nm, verwendete Säule: ChiralCel OD

7.2. Spektroskopische Analysemethoden

NMR-Spektroskopie

Die Messungen der NMR-Spektren erfolgten an einem Avance II 500 der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als internen Standard und sind in ppm angegeben. Bei der NMR-Auswertung der hergestellten Produkte können Nummerierungen gewählt worden sein, welche von der IUPAC Nomenklatur abweichen.

Massenspektrometrie

Die Bestimmung der Molekülmassen der hergestellten Syntheseprodukte erfolgte mittels MS, GC-MS und HPLC-MS an den folgenden Geräten:

- MS: Agilent 7000 Triple Quad
- GC-MS: GCT CAB096 (HP6890 GC), FID, Säule VF-5 ms 30 m × 0,25 mm ID, Filmdicke = 0,25 µm
- Varian 3800 Saturn 2000, FID, Säule VF-5 ms 30 m × 0,25 mm ID, Filmdicke = 0,25 µm

- HPLC-MS: Thermo Fisher Scientific Accela, DAD, Säule Purospher STAR RP-18e 150 × 2,1 mm / 3 µm, MS Thermo Fisher Scientific LTQ-XL Orbitrap

7.3. Gehaltsbestimmungen

Der Gehalt der hergestellten Syntheseprodukte wurde mittels HPLC oder GC bestimmt. Von neuen bzw. literaturunbekannten Verbindungen wurde bei ausreichender Substanzmenge eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Messungen erfolgten an den folgenden Geräten:

- HPLC: Merck Hitachi *LaChrom-Serie*, UV-Detektor L-7400
- VWR Hitachi *Elite LaChrom-Serie*, RI-Detektor L-2490
- Verwendete Säulen: Phenomenex Synergi MAX-RP 250 × 4,6 mm / 4 µm, Merck RP-18 Superspher 250 × 4 mm / 4 µm, Merck RP-18e Superspher 250 × 4 mm / 4 µm
- GC: Varian 430-GC, FID, Säule VF-5 ms 30 m × 0,25 mm ID, Filmdicke = 0,25 µm
- Elementaranalyse: CHN-Analysator Carlo Erba 1106

7.4. Optische Analysemethoden

Spezifische Drehwerte

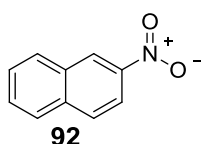
Anton Paar MCP 500 Polarimeter, 10 cm Küvette, Natrium-D-Linie (589 nm), Messtemperatur 20 °C, Konzentration (Einheit: mg mL⁻¹) und Lösungsmittel sind in Klammern angegeben.

HTP-Messungen

Die HTP-Werte wurden nach der Grandjean-Cano-Methode in MLC-6260 bestimmt. Hierzu wurden folgenden Geräte benötigt: Keilzelle, 5 mL Klarglas-Schraubendeckelflasche, 1 mL Spritze, DSC Proben-Schiffchen, 0,45 µm Membranfilter, Heizplatte, Trockenschrank, Mikrowaage, Heiztisch, Polarisationsmikroskop (Firma Leica).

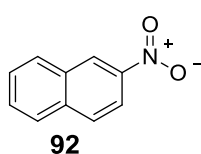
7.5. Synthesen

7.5.1. 2-Nitronaphthalin (**92**) aus 2-Bromnaphthalin (**90**)^[106]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **90** (10,35 g, 50 mmol), 12,77 g Kaliumnitrit (150 mmol) und 4,52 g Kupfer-trifluormethansulfonat (12,5 mmol) in 50 mL DMSO zusammengegeben. Die grüne Reaktionsmischung wurde auf 130 °C erhitzt und für 7 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt und über Nacht bei dieser Temperatur weiter gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 mL MTB-Ether verdünnt, auf Eiswasser gegossen und über Celite abgesaugt. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und mit ges. NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus Heptan/MTB-Ether im Verhältnis 9:1 aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Das gleiche Laufmittelgemisch verwendete man nun, um **92** von der Säule zu eluieren. Die gesammelten Fraktionen wurden mittels DC untersucht und entsprechend vereinigt. Die vereinigten Fraktionen lieferten nach Abdestillieren des Lösungsmittels 2,50 g (29%) von **92** als gelben Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[116,117] GC (%): 99,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 173 (88) [M⁺], 127 (100) [M⁺-46], 115 (26) [M⁺-58], 101 (8) [M⁺-72], 77 (10) [M⁺-96], 63 (4) [M⁺-110], 51 (4) [M⁺-122]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,62 – 7,71 (m, 2 H), 7,93 – 7,96 (m, 2 H), 8,03 (d, 1 H, *J* = 8,2 Hz), 8,23 (dd, 1 H, *J* = 9,0, 2,25 Hz), 8,79 (d, 1 H, *J* = 2,1 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 119,3, 124,6, 127,9, 128,0, 129,5, 129,7, 130,0, 132,0, 135,8, 145,6.

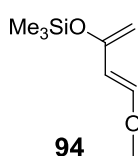
7.5.2. 2-Nitronaphthalin (**92**) aus 2-Naphthylboronsäure (**91**)^[107]



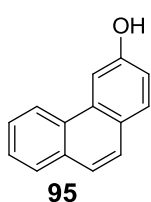
Unter N₂-Atmosphäre wurden **91** (2,00 g, 11,6 mmol) in 20 mL Dioxan vorgelegt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 15,0 mL *tert*-Butylnitrit bei RT. Dabei veränderte sich die Farbe der Suspension von weiß nach gelb. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die braun-schwarze Reaktionsmischung wurde auf Eiswasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit

Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Das gleiche Laufmittelgemisch wurde nun verwendet, um **92** von der Säule zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und lieferten nach Abdestillieren des Lösungsmittels einen gelben Feststoffrückstand. Nach Umkristallisation in Heptan konnten 0,70 g (35%) **92** als hellgelbe Nadeln erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[116,117] GC (%): 99,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 173 (88) [M⁺], 127 (100) [M⁺-46], 115 (26) [M⁺-58], 101 (8) [M⁺-72], 77 (10) [M⁺-96], 63 (4) [M⁺-110], 51 (4) [M⁺-122]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,63 – 7,71 (m, 2 H), 7,94 – 7,97 (m, 2 H), 8,04 (d, 1 H, J = 8,2 Hz), 8,24 (dd, 1 H, J = 9,0, 2,25 Hz), 8,80 (d, 1 H, J = 2,1 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 119,3, 124,6, 127,9, 128,0, 129,5, 129,7, 130,0, 132,0, 135,9, 145,6. HRMS m/z berechnet für C₁₀H₇NO₂: 173,04768; gefunden: 173,04645.

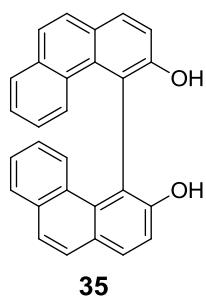
7.5.3. *trans*-1-Methoxy-3-trimethylchlorsilan (**94**)^[118]



Unter N₂-Atmosphäre wurden 4,00 g wasserfreies ZnCl₂ (29,4 mmol) in 315 mL Triethylamin (2,3 mol) vorgelegt und für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 100 g *trans*-4-Methoxybuten-2-on (1,0 mol, gelöst in 300 mL Toluol) hinzugegeben. Daraufhin erfolgte die langsame Zugabe von 217 g Chlortrimethylsilan (2,0 mol). Nach beendeter Zugabe wurde für 30 min nachgerührt. Die rote Reaktionsmischung wurde auf 40 °C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung mit 2 L MTB-Ether verdünnt und über einen Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen (3 x 500 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die weitere Aufreinigung erfolgte durch Destillation im Vakuum. Hierbei konnten 116 g (62%) **94** als farbloses Öl isoliert werden (60 °C, 8 mbar). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[119] GC (%): 92,1. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,23 (s, 9 H), 3,58 (s, 3 H), 4,06 (s, 1 H), 4,10 (s, 1H), 5,35 (d, 1 H, J = 12,4 Hz), 6,82 (d, 2 H, J = 12,4 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,0, 56,4, 91,0, 103,2, 150,3, 153,9. HRMS m/z berechnet für C₈H₁₆O₂Si: 172,09196; gefunden: 172,05483.

7.5.4. 3-Phenanthrol (95**)**^[120]

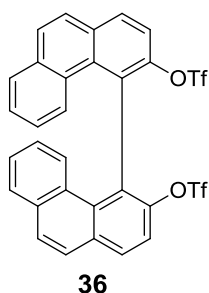
Unter N₂-Atmosphäre wurden **92** (1,00 g, 5,7 mmol) und **94** (3,00 g, 16,5 mmol) mit 10 mL Toluol zusammengeführt. Die gelbe Reaktionslösung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 48 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, mit 40 mL 2 N HCl versetzt und mit 75 mL MTB-Ether extrahiert. Die schwarze zähflüssige Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und das Filtrat in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen (2 x 25 mL). Die organische Phase wurde über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Das zurückbleibende braunfarbene Öl wurde in wenig Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben um **95** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb **95** (0,30 g, 27%) als hellbrauner Feststoff zurück. Zur weiteren Aufreinigung wurde der Feststoff in Heptan umkristallisiert, woraufhin beigefarbene Kristalle erhalten werden konnten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[120,121] GC (%): 99,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 194 (100) [M⁺], 165 (30) [M⁺-29], 139 (3) [M⁺-55], 97 (10) [M⁺-97], 84 (13) [M⁺-110], 69 (3) [M⁺-125], 49 (10) [M⁺-145]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5,08 (s, 1 H), 7,14 – 7,16 (m, 2H), 7,55 – 7,61 (m, 3 H), 7,65 – 7,67 (m, 1 H), 7,77 – 7,78 (m, 1 H), 7,84 – 7,86 (m, 1 H), 8,01 – 8,02 (m, 1 H), 8,50 – 8,52 (m, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 106,9, 116,7, 122,7, 124,6, 126,2, 126,6, 126,8, 128,6, 129,5, 130,3, 131,9, 132,4, 154,3. HRMS *m/z* berechnet für C₁₄H₁₀O: 194,07317; gefunden: 194,07227.

7.5.5. 3,3'-Dihydroxy-4,4'-biphenanthryl (35**)**^[97]

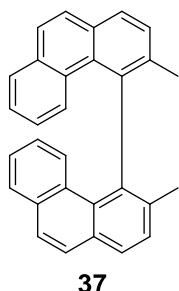
Es wurden 24 mg Cu-TMEDA (0,05 mmol) und nachfolgend **95** (1,00 g, 5,1 mmol) in 40 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in wenig Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben (Laufmittel: Toluol). Nach Abtrennung von Nebenprodukten veränderte man das Laufmittelgemisch zu Toluol/MTB-Ether im Verhältnis 9:1, um **35** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in

einem Toluol/Heptan-Gemisch (Verhältnis 2:1) konnten 0,40 g (40%) **35** als beigefarbene Kristalle erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[122] GC (%): 99,5. GC-MS (EI): m/z (%) = 386 (100) [M^+], 351 (13) [M^+-35], 175 (14) [M^+-111]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5,02 (s, 2 H), 6,92 – 6,95 (m, 2 H), 7,37 – 7,40 (m, 2 H), 7,44 (d, 2 H, $J = 8,6$ Hz), 7,72 (d, 2 H, $J = 8,6$ Hz), 7,81 – 7,85 (m, 4 H), 8,02 (d, 2 H, $J = 8,7$ Hz), 8,08 (d, 2 H, $J = 8,7$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 116,5, 117,6, 124,9, 126,2, 126,3, 126,9, 127,5, 128,7, 129,0, 129,7, 130,1, 132,4, 133,8, 152,9. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$: 386,13068; gefunden: 386,13031.

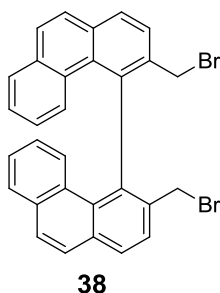
7.5.6. 3,3'-Bis(trifluoromethansulfonyloxy)-4,4'-biphenanthryl (**36**)^[75]



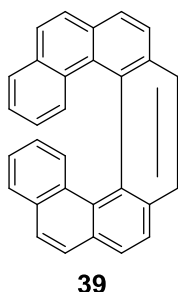
Unter N_2 -Atmosphäre wurden **35** (10,00 g, 25,6 mmol) und 0,13 g DMAP (1,0 mmol) in 200 mL CH_2Cl_2 suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 10 mL Triethylamin (72,1 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 12,0 mL Trifluormethansulfonsäureanhydrid (72,9 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 75 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **36** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte **36** (13,50 g, 81%) als farblose Kristalle. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[122] GC (%): 99,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 650 (76) [M^+], 517 (9) [M^+-133], 384 (100) [M^+-266], 368 (20) [M^+-282], 356 (44) [M^+-294], 326 (18) [M^+-324], 163 (24) [M^+-487]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,00 (ddd, 2 H, $J = 8,8, 7,0, 1,4$ Hz), 7,46 (t, 2 H, $J = 7,7$ Hz), 7,66 (d, 2 H, $J = 8,9$ Hz), 7,89 – 7,93 (m, 8 H), 8,18 (d, 2 H, $J = 8,84$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 117,9 (q, $J = 321$ Hz), 119,6, 125,5, 126,7, 126,7, 127,1, 127,5, 129,1, 129,5, 130,2, 131,0, 131,8, 132,9, 133,7, 145,7. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{F}_6\text{S}_2$: 650,029252; gefunden: 650,02852.

7.5.7. 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenanthryl (37)^[75]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **36** (12,00 g, 18,3 mmol) in 200 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden 0,50 g NiCl₂(dppp) (0,9 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 24,5 mL MeMgBr (73,3 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et₂O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Die entstandene schwarze Reaktionslösung wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt bis kein weiterer Temperaturanstieg mehr erkennbar war. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 200 mL MTB-Ether verdünnt. Die organische Phase wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether (1 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 100 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **37** von den Nebenprodukten abzutrennen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation (Ethanol/Toluol im Verhältnis 10:1) lieferte **37** (5,50 g, 75%) als farblose Kristalle. GC (%): 95,5. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 382 (100) [M⁺], 367 (24) [M⁺-15], 352 (43) [M⁺-30], 337 (6) [M⁺-45], 191 (6) [M⁺-191], 175 (35) [M⁺-207], 169 (13) [M⁺-213]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5,94 (s, 6 H), 6,84 (ddd, 2 H, *J* = 8,9, 6,8, 1,5 Hz), 7,31 (t, 2 H, *J* = 7,4 Hz), 7,57 (d, 2 H, *J* = 8,0 Hz), 7,73 (d, 2 H, *J* = 8,7 Hz), 7,78 (dd, 2 H, *J* = 7,8, 1,1 Hz), 7,84 (d, 2 H, *J* = 8,8 Hz), 7,89 (d, 2 H, *J* = 8,7 Hz), 7,95 (d, 2 H, *J* = 8,0 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20,9, 125,8, 126,0, 127,1, 127,9, 128,5, 128,6, 129,2, 130,3, 131,2, 132,6, 133,4, 134,9, 140,3. HRMS *m/z* berechnet für C₃₀H₂₂: 382,17215; gefunden: 382,17167.

7.5.8. 3,3'-Bis-bromomethyl-4,4'-biphenanthryl (38**)**^[75]

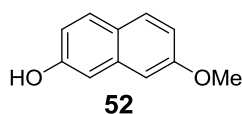
Unter N₂-Atmosphäre wurden **37** (5,00 g, 12,5 mmol), 4,60 g N-Bromsuccinimid (25,6 mmol) und 30 mg DBPO (0,1 mmol) in 30 mL CCl₄ zusammengegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt. Diese Temperatur wurde für 4 h gehalten. Nach ein- und dreistündiger Reaktionszeit erfolgte die weitere Zugabe von 30 mg DBPO (0,1 mmol). Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde auf 40 °C abgekühlt. Die Feststoffbestandteile wurden abgesaugt und mit wenig CH₂Cl₂ nachgewaschen. Das Abdestillieren des Filtrats am Rotationsverdampfer lieferte einen tiefgelben Feststoffrückstand. Dieser wurde in einem Gemisch aus Heptan/Toluol (Verhältnis 2:1) umkristallisiert. Dabei konnten 3,80 g (51%) **38** als hellgelber Feststoff erhalten werden. GC (%): 91,3. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 540 (5) [M⁺], 461 (5) [M⁺-79], 380 (100) [M⁺-160], 363 (30) [M⁺-177], 350 (15) [M⁺-190], 337 (7) [M⁺-203], 300 (5) [M⁺-240], 187 (12) [M⁺-353], 175 (12) [M⁺-365], 168 (9) [M⁺-372], 82 (12) [M⁺-458]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,83 (d, 2 H, *J* = 10,5 Hz), 3,95 (d, 2 H, *J* = 10,4 Hz), 6,90 (ddd, 2 H, *J* = 8,5, 6,9, 1,5 Hz), 7,37 (ddd, 2 H, *J* = 7,8, 6,9, 1,0 Hz), 7,81 – 7,91 (m, 10 H), 8,10 (d, 2 H, *J* = 8,2 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 32,7, 126,4, 126,4, 126,6, 127,5, 128,8, 129,1, 129,3, 129,8, 130,3, 130,9, 133,8, 133,9, 134,1, 138,1. HRMS *m/z* berechnet für C₃₀H₂₀Br₂: 537,99317; gefunden: 537,99210.

7.5.9. [7]Helicen (39**)**^[75]

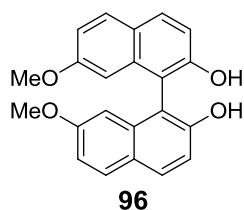
Unter N₂-Atmosphäre wurden 10,20 g LiHMDS (59,1 mmol) und 7,2 mL DMPU (59,1 mmol) in 50 mL THF vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Nun wurde **38** (3,50 g, 5,9 mmol) in 10 mL THF gelöst und sehr langsam zur Reaktionsmischung hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe rührte die Reaktionsmischung für 10 min bei 0 °C. Nach dieser Zeit wurde die gelbe Reaktionsmischung auf 100 mL Eiswasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **39** zu

eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in Chlorbutan lieferte 0,80 g (34%) **39** als blassgelben Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[127] HPLC (%): 95,0. GC-MS (EI): m/z (%) = 378 (100) [M^+], 363 (13) [$M^+ - 15$], 351 (23) [$M^+ - 27$], 337 (13) [$M^+ - 41$], 300 (7) [$M^+ - 78$], 187 (24) [$M^+ - 209$], 175 (16) [$M^+ - 203$]. $[\alpha]_D^{20} = 5075$ ($c = 0,20$, CH_2Cl_2 , $ee = 83\%$). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6,34 – 6,44 (m, 2 H), 6,89 (m, 2 H), 7,16 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz), 7,29 (d, 2 H, $J = 7,8$ Hz), 7,49 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz), 7,72 (d, 2 H, $J = 8,3$ Hz), 7,91 (d, 2 H, $J = 8,1$ Hz), 7,96 – 8,03 (m, 4 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 123,6, 124,2, 125,0, 125,2, 125,7, 126,6, 126,8, 127,3, 127,5, 128,3, 129,5, 130,8, 131,7, 132,0. HRMS m/z berechnet für $C_{30}H_{18}$: 378,14085; gefunden: 378,14031.

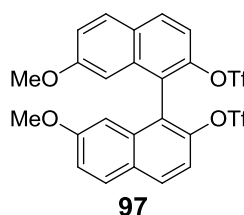
7.5.10. 7-Methoxy-2-Naphthol (**52**)^[123]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 25,00 g 2,7-Dihydroxynaphthalin (151,4 mmol), 31,70 g Kaliumcarbonat (227,1 mmol) und 10,5 mL Iodmethan (167,0 mmol) in 300 mL Aceton zusammengeführt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Dieses Laufmittel wurde nun verwendet um **52** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Chlorbutan konnte **52** (8,00 g, 30%) als weißer Feststoff erhalten werden. Das gemessene 1H -NMR Spektrum stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein.^[124] GC (%): 98,9. GC-MS (EI): m/z (%) = 174 (100) [M^+], 159 (5) [$M^+ - 15$], 145 (15) [$M^+ - 29$], 131 (35) [$M^+ - 43$], 115 (6) [$M^+ - 59$], 103 (7) [$M^+ - 71$], 87 (6) [$M^+ - 87$], 77 (6) [$M^+ - 97$]. 1H -NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 2,96 (s, 3 H), 6,01 – 6,04 (m, 2 H), 6,16 – 6,21 (m, 2 H), 6,76 – 6,79 (m, 2 H), 8,75 (s, 1 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO): δ [ppm] = 55,0, 104,5, 108,1, 115,0, 115,9, 123,1, 129,0, 136,0, 155,8, 157,6. HRMS m/z berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$: 174,06808; gefunden: 174,06712.

7.5.11. 2,2'-Dihydroxy-7,7'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (96)^[97]

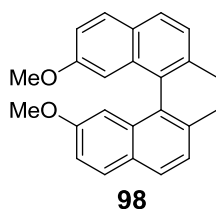
Es wurden 0,67 g Cu-TMEDA (1,4 mmol) und nachfolgend **52** (25,00 g, 143,5 mmol) in 500 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Dabei verfärbte sich die Reaktionsmischung von blassgelb nach schwarz. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Der schwarze Rückstand wurde auf 50 g Kieselgel aufgezogen und mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Durch die Verwendung des Laufmittelgemischs Heptan/MTB-Ether im Verhältnis 8:2 konnte **52** isoliert werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einem Heptan/Toluol-Gemisch umkristallisiert. Dabei konnte **52** (18,00 g, 71%) als hellgelbe Kristalle erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[125] GC (%): 97,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 346 (100) [M⁺], 287 (6) [M⁺-59], 157 (5) [M⁺-189]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,57 (s, 6 H), 5,04 (s, 2 H), 6,47 (d, 2 H, *J* = 2,4 Hz), 7,03 (dd, 2 H, *J* = 8,9, 2,5 Hz), 7,21 (d, 2 H, *J* = 8,9 Hz), 7,77 (d, 2 H, *J* = 8,9 Hz), 7,86 (d, 2 H, *J* = 8,9 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 55,2, 103,2, 110,1, 115,1, 116,0, 124,8, 130,0, 131,1, 134,7, 153,3, 159,1. HRMS *m/z* berechnet für C₂₂H₁₈O₄: 346,12051; gefunden: 346,12014.

7.5.12. 7,7'-Dimethoxy-2,2'-bis(trifluoromethansulfonyloxy)-1,1'-binaphthyl (97)^[75]

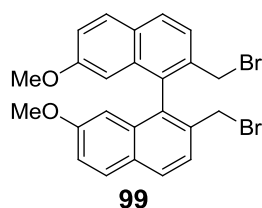
Unter N₂-Atmosphäre wurden **96** (1,00 g, 2,8 mmol) und 14 mg DMAP (0,1 mmol) in 30 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 1,1 mL Triethylamin (7,9 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 1,3 mL Tf₂O (7,9 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 20 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der Rückstand wurde in heißem Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **97** zu eluieren. Das Abdestillieren des Lösungsmittels und die Umkristallisation in Heptan lieferte **97** (1,60 g, 93%) als weiß-grauen Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der

Literatur beschriebenen überein.^[126] GC (%): 98,9. GC-MS (EI): m/z (%) = 610 (62) [M^+], 344 (13) [$M^+ - 266$], 328 (100) [$M^+ - 282$], 282 (10) [$M^+ - 364$], 141 (9) [$M^+ - 469$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3,52 (s, 6 H), 6,53 (s, 2 H), 7,23 (dd, 2 H, $J = 9,1, 2,5$ Hz), 7,46 (d, 2 H, $J = 9,0$ Hz), 7,88 (d, 2 H, $J = 9,0$ Hz), 8,03 (d, 2 H, $J = 9,0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 55,2, 105,0, 116,7, 118,13 (q, $J = 321,74$ Hz) 120,1, 122,3, 127,9, 129,9, 131,5, 134,6, 146,0, 159,2. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2$: 610,01908; gefunden: 610,01788.

7.5.13. 7,7'-Dimethoxy-2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthyl (**98**)^[75]

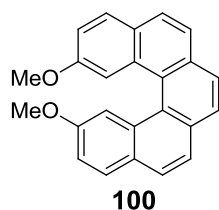


Unter N_2 -Atmosphäre wurden **97** (10,00 g, 16,3 mmol) und 440 mg $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (0,8 mmol) in 200 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 21,7 mL Methylmagnesiumbromid (65,1 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et_2O) bei RT. Dabei erwärmte sich die schwach rosafarbene Reaktionsmischung um einige Grad. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Die entstandene schwarze Reaktionslösung wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt bis kein weiterer Temperaturanstieg mehr erkennbar war. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 200 mL MTB-Ether verdünnt. Die organische Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether (1 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 100 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das zurückbleibende braune Öl wurde danach säulenchromatographisch aufgereinigt. Hierzu versetzte man das Öl mit sehr wenig Laufmittel (Heptan/Toluol-Gemisch im Verhältnis 1:1). Das ölige Rohprodukt wurde auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben um **98** von den Nebenprodukten abzutrennen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb **98** (4,70 g, 83%) als weißer Feststoff zurück. GC (%): 98,0. LC-MS (APLI): m/z (%) = 342 (100) [M^+], 295 (5) [$M^+ - 47$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2,02 (s, 6 H), 3,50 (s, 6 H), 6,39 (d, 2 H, $J = 2,5$ Hz), 7,07 (dd, 2 H, $J = 8,9, 2,5$ Hz), 7,36 (d, 2 H, $J = 8,3$ Hz), 7,78 (dd, 4 H, $J = 8,7, 2,4$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 20,1, 55,0, 104,5, 117,0, 126,4, 127,1, 127,8, 129,4, 133,8, 134,1, 134,7, 157,9. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$: 342,16198; gefunden: 342,16137. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 84,18, H 6,48; gemessen: C 84,20, H 6,20.

7.5.14. 7,7'-Bis-bromomethyl-2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthyl (99)^[75]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **98** (3,00 g, 8,7 mmol), 3,12 g N-Bromsuccinimid (17,4 mmol) und 15 mg AIBN (0,1 mmol) in 40 mL CCl₄ zusammengegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt. Diese Temperatur wurde für 4 h gehalten.

Nach ein- und dreistündiger Reaktionszeit erfolgte die weitere Zugabe von 15 mg AIBN (0,1 mmol). Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde auf 40 °C abgekühlt. Die Feststoffbestandteile wurden abgesaugt und mit wenig CH₂Cl₂ nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zurückbleibende Feststoffrückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Mit dem gleichen Laufmittelgemisch wurde nun **99** von den Nebenprodukten abgetrennt. Nach Einengen der entsprechenden Fraktionen am Rotationsverdampfer konnten 3,00 g (54%) **99** als beigefarbener Feststoff erhalten werden. GC (%): 78,0. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 500 (3) [M⁺], 419 (28) [M⁺-81], 340 (98) [M⁺-160], 325 (90) [M⁺-175], 309 (100) [M⁺-181], 294 (10) [M⁺-206], 239 (10) [M⁺-261], 170 (11) [M⁺-330], 163 (12) [M⁺-337].

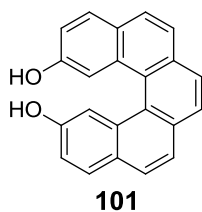
7.5.15. 2,13-Dimethoxy-[5]helicen (100)^[75]

Unter N₂-Atmosphäre wurden 39 mL LiHMDS (39,0 mmol, Gehalt: 1,0 mol/L in MTB-Ether) und 6,9 mL HMPT (39,0 mmol) in 10 mL THF vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Nun wurde **99** (3,00 g, 3,9 mmol, Gehalt: 65%) in 10 mL THF gelöst und sehr langsam zur Reaktionsmischung hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe rührte die Reaktionsmischung für 10 min bei 0 °C. Nach dieser Zeit wurde die gelbe Reaktionsmischung auf 100 mL Eiswasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert.

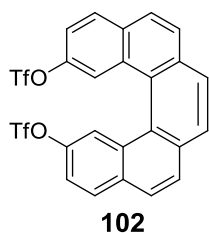
Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **100** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieben 0,80 g (56%, Gehalt:

92%) als weiß-hellgelber Feststoffrückstand zurück. In einer anschließenden Aufreinigungsreaktion wurde **100** (9,00 g, 22,9 mmol) in 100 mL THF gelöst und auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Daraufhin erfolgte die langsame Zugabe von 35,0 mL BuLi (55,7 mmol, Gehalt: 15% in Hexan). Nach beendeter Zugabe wurde für 1 h bei gleichbleibender Temperatur weitergerührt und anschließend auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL Wasser geschüttet und mit 200 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 100 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein gelb-grünliches Öl zurück. Die nachfolgende Umkristallisation in Ethanol lieferte 6,1 g (78%) **100** als beigefarbenes Kristallinat. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[127] GC (%): 98,8. GC-MS (EI): m/z (%) = 338 (100) [M^+], 323 (25) [M^+-15], 307 (12) [M^+-31], 291 (59) [M^+-47], 276 (25) [M^+-62], 263 (39) [M^+-75], 250 (15) [M^+-88], 153 (18) [M^+-185], 146 (10) [M^+-192], 138 (7) [M^+-200], 131 (42) [M^+-207], 125 (11) [M^+-213]. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3,53 (s, 6 H), 7,17 (dd, 2 H, $J = 8,82$, 2,62 Hz), 7,76 – 7,80 (m, 4 H), 7,85 – 7,88 (m, 6 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 54,9, 109,9, 117,9, 124,2, 126,3, 126,9, 127,4, 127,7, 129,5, 131,3, 132,7, 156,4. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 338,13068; gefunden: 338,13128.

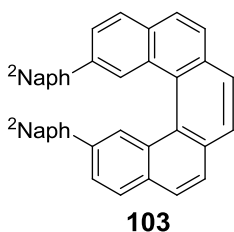
7.5.16. 2,13-Dihydroxy-[5]helicen (**101**)^[128]



Unter N_2 -Atmosphäre wurde **100** (1,00 g, 2,9 mmol) in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst und mittels Eisbadkühlung auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 0,8 mL BBr_3 (8,8 mmol). Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von farblos nach violett-schwarz. Nach 3 h wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und anschließend auf 200 mL Eiswasser geschüttet. Es wurde mit 100 mL CH_2Cl_2 und wenig MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung (2 x 50 mL) und Wasser (1 x 50 mL) gewaschen. Das Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte **101**. Es blieben 0,91 g (99%) als sandfarbener Feststoff zurück. GC (%): 98,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 454 (100) [$\text{M}^+(\text{SiMe}_3)_2$], 365 (8) [$(\text{M}^+(\text{SiMe}_3)_2)-89$], 73 (15) [$(\text{M}^+(\text{SiMe}_3)_2)-381$].

7.5.17. 2,13-Bis(trifluoromethylsulfonyloxy)-[5]helicen (**102**)^[129]

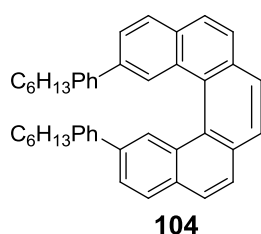
Unter N₂-Atmosphäre wurden **101** (5,00 g, 15,8 mmol) und 77 mg DMAP (0,6 mmol) in 150 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 6,5 mL Triethylamin (46,9 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 7,8 mL Tf₂O (47,4 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **102** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte 5,80 g (63%) **102** als farblose Kristalle. GC (%): 98,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 574 (68) [M⁺], 308 (100) [M⁺-266], 291 (15) [M⁺-283], 279 (29) [M⁺-295], 263 (23) [M⁺-311], 250 (26) [M⁺-324], 125 (5) [M⁺-449]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,45 (dd, 2 H, *J* = 8,9, 2,4 Hz), 7,95 – 8,00 (m, 6 H), 8,07 (d, 2 H, *J* = 8,9 Hz), 8,29 (d, 2 H, *J* = 2,4 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 118,6 (q, 320 Hz), 119,8, 120,1, 126,2, 127,3, 127,6, 128,2, 130,7, 130,9, 131,9, 133,0. HRMS *m/z* berechnet für C₂₄H₁₂F₆O₆S₂: 573,99795; gefunden: 573,99658. **Anal.** berechnet (%) für C₂₄H₁₂F₆O₆S₂: C 50,18, H 2,11; gemessen: C 50,20, H 2,10.

7.5.18. Syntheseversuch von 2,13-Di(2-naphthyl)-[5]helicen (**103**)

Unter N₂-Atmosphäre wurden **102** (1,00 g, 1,7 mmol) und 0,67 g 2-Naphthylboronsäure (3,8 mmol) in 15 mL THF vorgelegt. Gleichzeitig wurden 0,35 g NaBO₂ · 4H₂O (2,6 mmol) in 3 mL H₂O gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 60 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0,1 mmol) und 2 Tropfen Hydraziniumhydroxid. Es wurde auf 60 °C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 20 mL H₂O versetzt und mit 50 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 30 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach

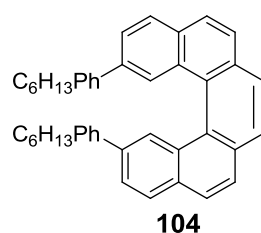
Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein weiß-gelber Schaum zurück. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 7:3 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **103** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Bei der isolierten Menge handelt es sich nach HPLC-MS-Untersuchung hauptsächlich um das monosubstituierte Naphthyl-[5]helicen **103a**.

7.5.19. Syntheseversuch von 2,13-Bis-(4-hexyl-phenyl)-[5]helicen (**104**)



Unter N₂-Atmosphäre wurden **102** (1,00 g, 1,7 mmol) und 0,79 g 4-Hexylphenylboronsäure (3,8 mmol) in 15 mL THF gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 0,43 g NaHCO₃ (5,1 mmol), gelöst in 5 mL Wasser. Nach mehrmaligem Entgasen erfolgte die Zugabe von 10 mg Pd(*t*-Bu₃P)₂ (0,02 mmol). Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Wasser geschüttet und mit MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über NaSO₄ getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 7:3 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **104** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Leider fand kein Reaktionsumsatz statt. Bei der isolierten Menge handelte es sich um das Ausgangsmaterial **102**.

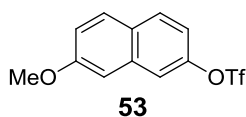
7.5.20. Syntheseversuch von 2,13-Bis-(4-hexyl-phenyl)-[5]helicen (**104**)^[108]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **102** (1,00 g, 1,7 mmol) und 0,79 g 4-Hexylphenylboronsäure (3,8 mmol) in 15 mL THF gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 0,66 g KF (11,3 mmol), 19 mg Pd(OAc)₂ (0,1 mmol) und 24 mg PCy₃ (0,1 mmol). Die Reaktionsmischung wurde zunächst für 20 h bei RT gerührt und anschließend für 5 h auf

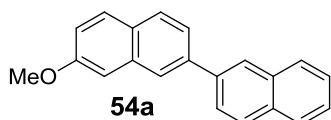
Siedetemperatur erhitzt. Der Reaktionsumsatz wurde mittels DC untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass kein Produkt entstanden ist.

7.5.21. 7-Methoxy-2-trifluoromethansulfonyl-naphthalin (**53**)



Unter N₂-Atmosphäre wurden **52** (25,00 g, 143,5 mmol) und 0,70 g DMAP (5,7 mmol) in 400 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 30 mL Triethylamin (216,4 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 33 mL Tf₂O (200 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf 500 mL Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 200 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **53** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte 38,00 g (87%) **53** als weißen Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[130] GC (%): 100. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 306 (58) [M⁺], 173 (22) [M⁺-133], 145 (100) [M⁺-161], 130 (15) [M⁺-176], 102 (22) [M⁺-204], 69 (5) [M⁺-237]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,93 (s, 3 H), 7,13 (d, 1 H, *J* = 2,5 Hz), 7,19 – 7,23 (m, 2 H), 7,63 (d, 1 H, *J* = 2,5 Hz), 7,76 (d, 1 H, *J* = 9,0 Hz), 7,82 (d, 1 H, *J* = 8,9 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 55,4, 105,8, 117,0, 118,0, 119,1 (q, 321 Hz), 120,3, 127,9, 129,4, 130,2, 134,9, 147,8, 158,9.

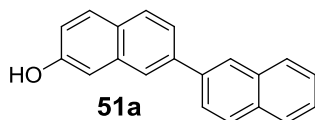
7.5.22. 7-Methoxy-2,2'-binaphthalin (**54a**)



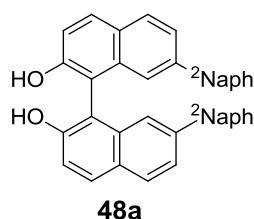
Unter N₂-Atmosphäre wurden **53** (60,00 g, 195,9 mmol) und 41,70 g 2-Naphthylboronsäure (235,1 mmol) in 700 mL THF vorgelegt. Gleichzeitig wurden 41,34 g NaBO₂ · 4H₂O (293,9 mmol) in 180 mL H₂O gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 2,75 g PdCl₂(PPh₃)₂ (3,9 mmol) und 2-3 Tropfen Hydraziniumhydroxid. Es wurde auf 60 °C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt.

Die schwarze Reaktionsmischung wurde mit 300 mL H₂O versetzt und mit 600 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 400 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **54a** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte 40,00 g (72%) **54a** als weißen Feststoff. GC (%): 98,7. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 284 (100) [M⁺], 241 (34) [M⁺-43], 142 (14) [M⁺-142], 126 (7) [M⁺-158], 119 (11) [M⁺-165]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,95 (s, 3 H), 7,16 (dd, 1 H, *J* = 8,9, 2,5 Hz), 7,23 (d, 1 H, *J* = 2,6 Hz), 7,46 – 7,55 (m, 2 H), 7,73 (dd, 1 H, *J* = 8,4, 1,8 Hz), 7,77 (d, 1 H, *J* = 8,9 Hz), 7,84 – 7,97 (m, 5 H), 8,05 – 8,09 (m, 1 H), 8,13 – 8,18 (m, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 55,4, 106,1, 118,9, 123,5, 125,1, 125,8, 126,0, 126,1, 126,3, 127,7, 128,2, 128,3, 128,5, 129,2, 132,7, 133,8, 135,0, 138,6, 139,0, 158,1. HRMS *m/z* berechnet für C₂₁H₁₇O: 285,12717; gefunden: 285,12794.

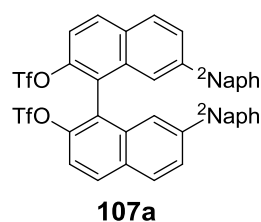
7.5.23. 7-Hydroxy-2,2'-binaphthalin (**51a**)^[128]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **54a** (1,50 g, 5,2 mmol) in 30 mL CH₂Cl₂ gelöst und mittels Eisbadkühlung auf 5 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 0,75 mL BBr₃ (7,9 mmol), gelöst in 5 mL CH₂Cl₂. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von farblos nach rosa. Nach 3 h wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL Eiswasser geschüttet. Es wurde mit 100 mL CH₂Cl₂ und wenig MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 50 mL) und Wasser (1 x 50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Umkristallisation des weiß-gelben Feststoffrückstands in Toluol lieferte 1,30 g (92%) **51a** als weiße Kristalle. GC (%): 99,9. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 270 (100) [M⁺], 252 (6) [M⁺-18], 239 (14) [M⁺-31], 135 (14) [M⁺-135], 119 (8) [M⁺-151]. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 7,11 (dd, 1 H, *J* = 8,8, 2,4 Hz), 7,26 (d, 1 H, *J* = 2,3 Hz), 7,55 (m, 2 H), 7,72 – 7,83 (m, 2 H), 7,88 – 8,07 (m, 5 H), 8,12 – 8,17 (m, 1 H), 8,32 – 8,37 (m, 1 H), 9,81 (s, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): δ [ppm] = 109,1, 118,9, 122,0, 123,9, 125,3, 125,4, 126,1, 126,4, 127,0, 127,5, 128,2, 128,3, 128,4, 129,0, 132,2, 133,4, 135,0, 137,4, 137,6, 155,7. HRMS *m/z* berechnet für C₂₁H₁₅O: 271,11229; gefunden: 271,11184.

7.5.24. 2,2'-Dihydroxy-7,7'-di(2-naphthyl)-1,1'-binaphthalin (48a)^[97]

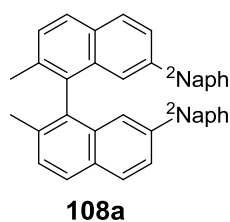
Es wurden 20 mg Cu-TMEDA (0,04 mmol) und nachfolgend **51a** (1,00 g, 3,7 mmol) in 40 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben (Laufmittel: Toluol). Nach Abtrennung von Nebenprodukten veränderte man das Laufmittelgemisch zu Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 9:1 um **48a** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Toluol konnten 0,60 g (54%) **48a** als weißer Feststoff erhalten werden. GC (%): 89,0. GC-MS (EI): m/z (%) = 538 (100) [M⁺], 269 (9) [M⁺-269], 241 (9) [M⁺-297]. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 7,39 – 7,55 (m, > 10 H), 7,73 (dd, 2 H, J = 8,4, 1,8 Hz), 7,82 – 7,91 (m, 6 H), 7,97 (dd, 4 H, J = 5,3, 3,6 Hz), 8,03 (d, 2 H, J = 8,5 Hz), 9,44 (s, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): δ [ppm] = 115,7, 118,9, 121,9, 122,6, 124,9, 125,2, 126,0, 126,4, 127,4, 127,5, 128,0, 128,5, 128,7, 128,9, 132,0, 133,1, 134,2, 137,4, 138,1. HRMS m/z berechnet für C₂₁H₁₅O: 538,19328; gefunden: 538,19152.

7.5.25. 7,7'-Dinaphthyl-2,2'-bis(trifluoromethansulfonyl)-1,1'-binaphthalin (107a)^[75]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **48a** (19,00 g, 35,3 mmol) und 0,22 g DMAP (1,8 mmol) in 500 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 14 mL Triethylamin (101 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 16 mL Tf₂O (97 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf 500 mL Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **107a** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte

18,00 g (63%) **107a** als weißen Feststoff. HPLC (%): 98,9. GC-MS (EI): m/z (%) = 802 (100) [M^+], 536 (18) [M^+-266], 521 (45) [M^+-281], 520 (100) [M^+-282], 401 (10) [M^+-401], 268 (25) [M^+-534], 260 (10) [M^+-542]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,37 – 7,45 (m, 4 H), 7,48 (dd, 2 H, J = 8,4, 1,8 Hz), 7,54 – 7,60 (m, 2 H), 7,66 (d, 2 H, J = 9,0 Hz), 7,70 – 7,78 (m, 6 H), 7,81 – 7,86 (m, 2 H), 7,93 (dd, 2 H, J = 8,5, 1,7 Hz), 8,10 (d, 2 H, J = 8,5 Hz), 8,19 (d, 2 H, J = 9,1 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 118,2 (q, J = 321 Hz), 119,3, 123,7, 124,9, 125,6, 126,3, 126,4, 126,7, 127,6, 127,6, 128,2, 128,5, 129,0, 131,6, 131,9, 132,7, 133,4, 133,6, 137,7, 141,0, 145,8. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$: 802,09185; gefunden: 802,09141. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$: C 62,84, H 3,01; gemessen: C 63,45, H 3,00.

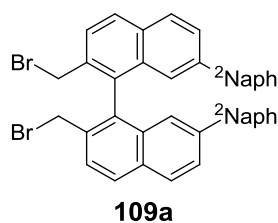
7.5.26. 2,2'-Dimethyl-7,7'-di(2-naphthyl)-1,1'-binaphthalin (**108a**)^[75]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **107a** (13,00 g, 16,0 mmol) in 250 mL Et_2O vorgelegt. Daraufhin wurden 435 mg $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (0,8 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 21 mL MeMgBr (63,0 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et_2O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Die entstandene schwarze Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt bis kein weiterer Temperaturanstieg mehr erkennbar war. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 300 mL MTB-Ether verdünnt. Die organische Phase wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether (1 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 8:2 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **108a** von den Nebenprodukten abzutrennen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 6,00 g (69%) **108a** als farbloser Schaum zurück. HPLC (%): 98,7. GC-MS (EI): m/z (%) = 534 (100) [M^+], 391 (6) [M^+-143], 267 (11) [M^+-267], 141 (5) [M^+-393]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2,11 (s, 6 H), 7,36 – 7,46 (m, 6 H), 7,48 (dd, 2 H, J = 8,5, 1,8 Hz), 7,54 (d, 2 H, J = 8,4 Hz), 7,72 – 7,77 (m, 6 H), 7,79 (dd, 2 H, J = 8,5, 1,8 Hz), 7,83 (d, 2 H, J = 1,8 Hz), 7,92 (d, 2 H, J = 8,4 Hz), 8,01 (d, 2 H, J = 8,5 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 20,3, 123,9, 124,9, 125,8, 125,8, 126,0, 126,1, 127,4, 127,5, 128,1, 128,2, 128,7, 129,0, 131,6, 132,5, 133,1, 133,5, 135,0, 135,4, 138,7, 138,8.

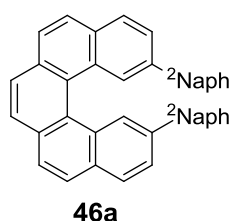
HRMS m/z berechnet für $C_{42}H_{30}$: 534,23475; gefunden: 534,23302. **Anal.** berechnet (%) für $C_{42}H_{30}$: C 94,34, H 5,66; gemessen: C 95,21, H 5,60.

7.5.27. 2,2'-Dibromomethyl-7,7'-di(2-naphthyl)-1,1'-binaphthalin (**109a**)^[75]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **108a** (5,54 g, 10,2 mmol), 3,77 g N-Bromsuccinimid (21,0 mmol) und 25 mg DBPO (0,1 mmol) in 50 mL CCl_4 zusammengegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt. Diese Temperatur wurde für 4 h gehalten. Nach ein- und dreistündiger Reaktionszeit erfolgte die weitere Zugabe von 25 mg DBPO (0,1 mmol). Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde auf 40 °C abgekühlt. Die Feststoffbestandteile wurden abgesaugt und mit wenig CH_2Cl_2 nachgewaschen. Das Abdestillieren des Filtrats am Rotationsverdampfer lieferte 7,00 g (49%, Gehalt: 50%) **109a** als beigefarbenen Feststoffrückstand. Durch Aufreinigung mittels präparativer HPLC konnte ein weißer Feststoff erhalten und eine Reinheit von 98,5% erzielt werden. HPLC (%): 98,5. GC-MS (EI): m/z (%) = 690 (16) [M^+], 614 (24) [M^+-76], 564 (11) [M^+-126], 534 (93) [M^+-156], 518 (100) [M^+-172], 403 (13) [M^+-287], 389 (18) [M^+-301], 346 (6) [M^+-344], 306 (6) [M^+-384], 258 (20) [M^+-432], 194 (8) [M^+-496], 141 (11) [M^+-549], 80 (8) [M^+-610]. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4,31 (d, 2 H, J = 10,2 Hz), 4,36 (d, 2 H, J = 10,2 Hz), 7,36 – 7,45 (m, 6 H), 7,52 (dd, 2 H, J = 8,6, 1,8 Hz), 7,71 – 7,82 (m, 8 H), 7,83 – 7,90 (m, 4 H), 8,02 – 8,08 (m, 4 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 32,8, 125,1, 125,7, 126,0, 126,3, 126,3, 126,9, 127,5, 127,9, 128,2, 128,3, 128,8, 129,3, 132,5, 132,6, 132,9, 133,4, 134,3, 134,8, 138,2, 139,5. HRMS m/z berechnet für $C_{42}H_{28}Br_2$: 690,05577; gefunden: 690,05509. **Anal.** berechnet (%) für $C_{42}H_{28}Br_2$: C 72,85, H 4,08; gemessen: C 73,68, H 4,16.

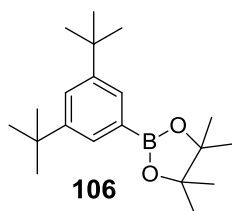
7.5.28. 2,13-Di(2-naphthyl)-[5]helicen (**46a**)^[75]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 8,5 mL LiHMDS (8,5 mmol, Gehalt: 1,0 mol/L in MTB-Ether) und 1,0 mL HMPT (8,5 mmol) in 10 mL THF vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Nun wurden **109a** (0,60 g, 0,85 mmol) in 10 mL THF gelöst und sehr langsam zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe rührte die Reaktionsmischung für

10 min bei 0 °C. Nach dieser Zeit wurde die gelbe Reaktionsmischung auf 100 mL Eiswasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in heißem Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **46a** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Umkristallisation in einem CH₂Cl₂/Chlorbutan-Gemisch konnten 0,30 g (61%) **46a** als beigefarbener Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 91,8. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 530 (100) [M⁺], 513 (4) [M⁺-17], 400 (19) [M⁺-130], 387 (12) [M⁺-143], 363 (4) [M⁺-167], 276 (4) [M⁺-254], 255 (4) [M⁺-275], 200 (6) [M⁺-330]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,33 – 7,39 (m, 4 H), 7,55 (dd, 2 H, *J* = 8,5, 1,8 Hz), 7,60 – 7,70 (m, 6 H), 7,84 – 7,86 (m, 2 H), 7,91 (d, 4 H, *J* = 8,4 Hz), 7,97 – 8,01 (m, 4 H), 8,12 (d, 2 H, *J* = 8,3 Hz), 9,06 – 9,11 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 125,4, 125,6, 125,7, 126,0, 126,0, 126,5, 127,2, 127,2, 127,4, 127,7, 128,1, 128,2, 128,8, 131,2, 131,9, 132,4, 132,6, 133,5, 137,1, 138,1. **Anal.** berechnet (%) für C₄₂H₂₆: C 95,06, H 4,94; gemessen: C 93,0, H 4,80.

7.5.29. 2-[3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (106)^[131]

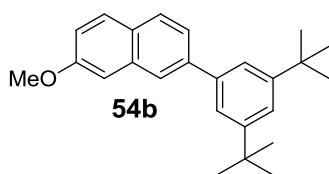


Unter N₂-Atmosphäre wurden 25,00 g 1-Bromo-3,5-di-*tert*-butyl-benzol (91,9 mmol), 36,10 g Bis(pinacolato)diboron (137,9 mmol), 27,10 g Kaliumacetat (275,8 mmol), 3,37 g PdCl₂(dppf) (4,6 mmol) und 200 mL Dioxan zusammengeführt. Die dunkelrote Reaktionssuspension wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt.

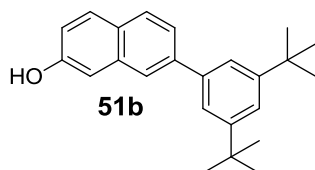
Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, auf 300 mL Wasser gegossen und mit 400 mL MTB-Ether extrahiert. Nach Absaugen der Feststoffbestandteile über Celite konnten die Phasen im Scheidetrichter getrennt werden. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Wasser (1 x 200 mL) und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Das Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte ein schwarzes Öl. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **106** von den Nebenprodukten abzutrennen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Heptan konnten 20,00 g (69%) **106** als farblose Kristalle erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[132]

GC (%): 99,8. GC-MS (EI): m/z (%) = 316 (13) [M^+], 301 (100) [M^+-15], 217 (5) [M^+-99], 201 (8) [M^+-115], 57 (7) [M^+-259]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,30 – 1,39 (m, > 30 H), 7,54 (t, 1 H, $J = 2,0$ Hz), 7,67 (d, 2 H, $J = 2,0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 24,9, 31,5, 34,8, 83,5, 125,5, 128,8, 149,8. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BO}_2$: 316,25736; gefunden: 316,25702.

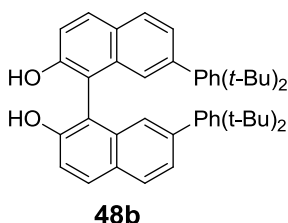
7.5.30. 2-(3,5-Di-*tert*-butyl-phenyl)-7-methoxy-naphthalin (**54b**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **53** (14,00 g, 45,6 mmol) und **106** (17,35 g, 54,8 mmol) in 200 mL THF vorgelegt. Gleichzeitig wurden 9,63 g $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (68,4 mmol) in 40 mL H_2O gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 0,96 g $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1,4 mmol) und 2-3 Tropfen Hydraziniumhydroxid. Es wurde auf 60 °C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde mit 200 mL H_2O versetzt und mit 300 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 200 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **54b** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte 13,00 g (82%) **54b** als weißen Feststoff. GC (%): 99,9. GC-MS (EI): m/z (%) = 346 (100) [M^+], 331 (71) [M^+-15], 275 (5) [M^+-71], 165 (12) [M^+-181], 151 (8) [M^+-195], 57 (12) [M^+-289]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,41 (s, 18 H), 3,94 (s, 3 H), 7,14 (dd, 1 H, $J = 8,9$, 2,5 Hz), 7,21 (d, 1 H, $J = 2,5$ Hz), 7,47 (t, 1 H, $J = 1,8$ Hz), 7,54 (d, 2 H, $J = 1,8$ Hz), 7,60 (dd, 1 H, $J = 8,4$, 1,8 Hz), 7,75 (d, 1 H, $J = 9,0$ Hz), 7,82 (d, 1 H, $J = 8,4$ Hz), 7,89 – 7,95 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 31,6, 35,1, 55,4, 106,1, 118,7, 121,5, 122,0, 123,9, 124,9, 128,0, 128,1, 129,2, 134,9, 140,4, 140,7, 151,2, 158,0. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}$: 346,22967; gefunden: 346,22919. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}$: C 86,66, H 8,73; gemessen: C 86,90, H 8,60.

7.5.31. 7-(3,5-Di-*tert*-butyl-phenyl)-2-hydroxy-naphthalin (**51b**)^[128]

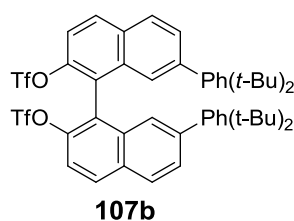
Unter N₂-Atmosphäre wurden **54b** (11,00 g, 31,7 mmol) in 150 mL CH₂Cl₂ gelöst und mittels Eisbadkühlung auf 5 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 4,5 mL BBr₃ (7,9 mmol), gelöst in 25 mL CH₂Cl₂. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von farblos nach braun. Nach 3 h wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL Eiswasser geschüttet. Es wurde mit 200 mL CH₂Cl₂ und wenig MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 100 mL) und Wasser (1 x 150 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Umkristallisation des weiß-gelben Feststoffrückstands in einem Heptan/Toluol-Gemisch lieferte 10,00 g (94%) **51b** als weißen Feststoff. GC (%): 99,5. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 332 (99) [M⁺], 317 (100) [M⁺-15], 261 (6) [M⁺-71], 231 (6) [M⁺-101], 158 (8) [M⁺-174], 144 (6) [M⁺-188], 57 (13) [M⁺-275]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,41 (s, 18 H), 4,96 (s, 1 H), 7,09 (dd, 1 H, *J* = 8,8, 2,5 Hz), 7,22 (d, 1 H, *J* = 2,5 Hz), 7,46 (t, 1 H, *J* = 1,8 Hz), 7,52 (d, 2 H, *J* = 1,8 Hz), 7,59 (dd, 1 H, *J* = 8,4, 1,8 Hz), 7,77 (d, 1 H, *J* = 8,8 Hz), 7,81 – 7,88 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 31,6, 35,0, 109,7, 117,6, 121,6, 122,0, 124,0, 124,4, 128,0, 128,1, 129,6, 134,9, 140,6, 151,2, 153,7. HRMS *m/z* berechnet für C₂₄H₂₈O: 332,21402; gefunden: 332,21387. **Anal.** berechnet (%) für C₂₄H₂₈O: C 86,70, H 8,49; gemessen: C 86,20, H 8,90.

7.5.32. 7,7'-Bis-(3,5-di-*tert*-butyl-phenyl)-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**48b**)^[97]

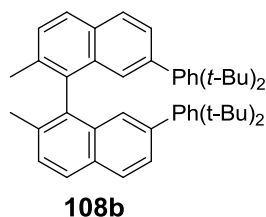
Es wurden 120 mg Cu-TMEDA (0,3 mmol) und nachfolgend **51b** (8,60 g, 25,7 mmol) in 200 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben (Laufmittel: Toluol). Nach Abtrennung von Nebenprodukten veränderte man das Laufmittelgemisch zu Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 9:1 um **48b** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 4,00 g (46%) **48b** als beigefarbener Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 97,2. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 662 (100) [M⁺], 316 (13)

[M⁺-346], 57 (9) [M⁺-605]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,21 (s, 36 H), 5,23 (s, 2 H), 7,18 (d, 4 H, *J* = 1,8 Hz), 7,29 – 7,41 (m, 6 H), 7,60 (dd, 2 H, *J* = 8,4, 1,8 Hz), 7,94 (dd, 4 H, *J* = 10,8, 8,7 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 31,3, 34,8, 111,2, 117,5, 121,5, 122,0, 123,2, 124,1, 128,5, 131,1, 133,7, 140,6, 141,5, 151,0, 153,0. HRMS *m/z* berechnet für C₄₈H₅₄O₂: 662,41238; gefunden: 662,4111. **Anal.** berechnet (%) für C₄₈H₅₄O₂: C 86,96, H 8,21; gemessen: C 85,9, H 8,50.

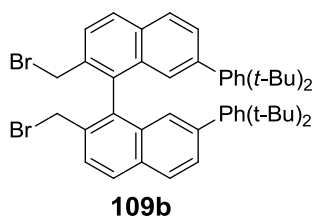
7.5.33. 7,7'-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-2,2'-bis(trifluoromethansulfonyl)-1,1'-binaphthyl (**107b**)^[75]



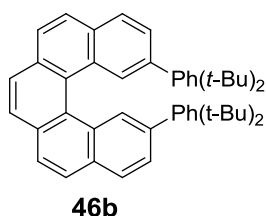
Unter N₂-Atmosphäre wurden **48b** (8,50 g, 11,9 mmol) und 58 mg DMAP (0,5 mmol) in 150 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 4,5 mL Triethylamin (32,5 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 5,5 mL Tf₂O (33,4 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf 200 mL Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 100 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **107b** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 10,00 g (90%) **107b** als weißer Feststoff zurück. HPLC (%): 99,5. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 926 (100) [M⁺], 660 (5) [M⁺-266], 644 (23) [M⁺-282], 448 (24) [M⁺-478], 374 (6) [M⁺-552], 57 (17) [M⁺-869]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,19 (s, 36 H), 7,16 (d, 4 H, *J* = 1,7 Hz), 7,32 (t, 2 H, *J* = 1,8 Hz), 7,40 – 7,45 (m, 2 H), 7,60 (d, 2 H, *J* = 9,1 Hz), 7,80 (dd, 2 H, *J* = 8,5, 1,7 Hz), 8,03 (d, 2 H, *J* = 8,6 Hz), 8,12 (d, 2 H, *J* = 9,1 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 31,3, 34,8, 118,2 (q, *J* = 320 Hz), 119,0, 121,9, 122,1, 123,6, 125,2, 127,7, 128,4, 131,3, 131,5, 133,6, 139,8, 142,2, 145,7, 151,1. HRMS *m/z* berechnet für C₅₀H₅₂F₆O₆S₂: 926,31095; gefunden: 926,31060. **Anal.** berechnet (%) für C₅₀H₅₂F₆O₆S₂: C 64,78, H 5,65; gemessen: C 64,70, H 5,60.

7.5.34. 7,7'-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)- 2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthyl (108b)^[75]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **107b** (9,00 g, 9,7 mmol) in 150 mL Et₂O vorgelegt. Daraufhin wurden 262 mg NiCl₂(dppp) (0,5 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 21 mL MeMgBr (39,0 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et₂O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Die entstandene schwarze Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt bis kein weiterer Temperaturanstieg mehr erkennbar war. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 200 mL MTB-Ether verdünnt. Die organische Phase wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether (1 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 8:2 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **108b** von den Nebenprodukten abzutrennen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 5,50 g (86%) **108b** als weißer Feststoff zurück. HPLC (%): 99,5. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 658 (100) [M⁺], 475 (7) [M⁺-183], 314 (13) [M⁺-344], 57 (9) [M⁺-601]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,21 (s, 36 H), 2,15 (s, 6 H), 7,12 (d, 4 H, *J* = 1,8 Hz), 7,24 – 7,26 (m, 2 H), 7,29 (t, 2 H, *J* = 1,8 Hz), 7,48 (d, 2 H, *J* = 8,4 Hz), 7,62 (dd, 2 H, *J* = 8,4, 1,8 Hz), 7,85 (d, 2 H, *J* = 8,4 Hz), 7,91 (d, 2 H, *J* = 8,5 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20,2, 31,4, 34,8, 121,2, 122,0, 124,7, 124,9, 127,1, 128,1, 128,5, 131,4, 133,1, 134,7, 135,3, 140,0, 141,0, 150,8. HRMS *m/z* berechnet für C₅₀H₅₈: 658,45385; gefunden: 658,45286. **Anal.** berechnet (%) für C₅₀H₅₈: C 91,13, H 8,87; gemessen: C 91,00, H 9,00.

7.5.35. 7,7'-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-2,2'-dibromomethyl-1,1'-binaphthyl (109b**)**^[75]

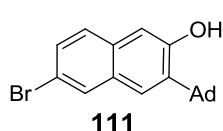
Unter N₂-Atmosphäre wurden **108b** (4,50 g, 6,8 mmol), 2,50 g N-Bromsuccinimid (13,9 mmol) und 17 mg DBPO (0,1 mmol) in 60 mL CCl₄ zusammengegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt. Diese Temperatur wurde für 4 h gehalten. Nach ein- und dreistündiger Reaktionszeit erfolgte die weitere Zugabe von 17 mg DBPO (0,1 mmol). Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde auf 40 °C abgekühlt. Die Feststoffbestandteile wurden abgesaugt und mit wenig CH₂Cl₂ nachgewaschen. Das Abdestillieren des Filtrats am Rotationsverdampfer lieferte 7,00 g beigefarbenes Rohprodukt. Durch Aufreinigung mittels präparativer HPLC konnten 3,53 g (63%) **109b** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 98,5. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 814 (100) [M⁺], 642 (9) [M⁺-172], 585 (5) [M⁺-229], 545 (5) [M⁺-269], 409 (8) [M⁺-405], 393 (13) [M⁺-421], 353 (6) [M⁺-461], 79 (6) [M⁺-735], 57 (100) [M⁺-757], 41 (8) [M⁺-773]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,23 (s, 36 H), 4,35 (d, 2 H, *J* = 10,1 Hz), 4,40 (d, 2 H, *J* = 10,1 Hz), 7,20 (d, 4 H, *J* = 1,8 Hz), 7,21 – 7,24 (m, 2 H), 7,31 (t, 2 H, *J* = 1,8 Hz), 7,64 – 7,80 (m, 4 H), 7,94 (d, 2 H, *J* = 8,4 Hz), 8,00 (d, 2 H, *J* = 8,5 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 31,4, 32,9, 34,9, 121,5, 122,2, 125,5, 127,0, 127,5, 128,2, 129,0, 132,4, 132,8, 134,4, 134,5, 140,5, 140,8, 151,0. HRMS *m/z* berechnet für C₅₀H₅₆Br₂: 814,27487; gefunden: 814,27565. **Anal.** berechnet (%) für C₅₀H₅₆Br₂: C 73,52, H 6,91; gemessen: C 72,00, H 6,90.

7.5.36. 2,13-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-[5]helicen (46b**)**^[75]

Unter N₂-Atmosphäre wurden 8,7 mL LiHMDS (8,7 mmol, Gehalt: 1,0 mol/L in MTB-Ether) und 1,1 mL DMPU (8,7 mmol) in 15 mL THF vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Nun wurde **109b** (0,72 g, 0,85 mmol) in 10 mL THF gelöst und sehr langsam zur Reaktionsmischung hinzugetropft. Nach beendeter Zugabe rührte die Reaktionsmischung für 10 min bei 0 °C. Nach dieser Zeit wurde die orangefarbene Reaktionsmischung auf 100 mL Eiswasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 30 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch

Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der hellgelbe ölige Rückstand wurde im gleichen Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **46b** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Umkristallisation in einem MeOH/CH₂Cl₂-Gemisch konnten 0,35 g (59%) **46b** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 96,0. GC-MS (EI): m/z (%) = 654 (70) [M^+], 582 (5) [M^+-72], 471 (7) [M^+-183], 393 (5) [M^+-261], 353 (6) [M^+-301], 208 (5) [M^+-446], 57 (100) [M^+-597], 41 (10) [M^+-613]. $[\alpha]_D^{20} = 2039$ ($c = 5,88$, CH₂Cl₂, $ee = 100\%$). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,13 (s, 36 H), 7,21 (t, 2 H, $J = 1,8$ Hz), 7,28 (d, 4 H, $J = 1,8$ Hz), 7,80 – 7,89 (m, 6 H), 7,94 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz), 8,03 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz), 8,97 – 9,03 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 31,3, 34,8, 121,0, 121,8, 126,1, 126,3, 127,1, 127,2, 127,2, 127,3, 128,2, 131,3, 131,8, 132,4, 138,2, 139,9, 150,8. HRMS m/z berechnet für C₅₀H₅₄: 654,42255; gefunden: 654,42300. **Anal.** berechnet (%) für C₅₀H₅₆Br₂: C 91,69, H 8,31; gemessen: C 91,40, H 8,10.

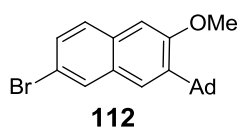
7.5.37. 3-(1-Adamantyl)-6-bromo-2-naphthol (**111**)^[110]



Es wurden 11,50 g 6-Bromo-2-naphthol (50,0 mmol), 7,69 g 1-Adamantanol (50,0 mmol), 60 mL Heptan und 40 mL CH₂Cl₂ zusammen gegeben. Daraufhin wurden unter Rühren 3 mL konz. H₂SO₄ (56,3 mmol) hinzugefügt. Die beige-gelbe Reaktionsmischung wurde für 48 h bei RT gerührt. Die braune Reaktionsmischung wurde über eine Nutsche abgesaugt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit Heptan gewaschen (3 x 20 mL) und anschließend in 200 mL MTB-Ether gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (1 x 75 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein graubrauner Feststoff zurück. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Feststoffrückstand wurde im gleichen Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **111** zu eluieren. Das Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte 8,00 g (45%) **111** als weißen Feststoff. GC (%): 100. GC-MS (EI): m/z (%) = 356 (100) [M^+], 315 (5) [M^+-41], 301 (5) [M^+-55], 262 (6) [M^+-94], 235 (6) [M^+-121], 220 (42) [M^+-136], 202 (14) [M^+-154], 165 (5) [M^+-191]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,78 – 1,85 (m, 6 H), 2,08 – 2,15 (m, 3 H), 2,17 – 2,23 (m, 6 H), 5,07 (s, 1 H), 6,94 (s, 1 H), 7,38 – 7,48 (m, 2 H), 7,53 (s, 1 H), 7,89 (d, 1 H, $J = 1,7$ Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 29,0, 37,0, 37,4, 40,6, 110,8, 116,8, 125,5, 126,7, 129,0, 129,8, 130,3, 131,2, 139,8, 153,9. HRMS m/z

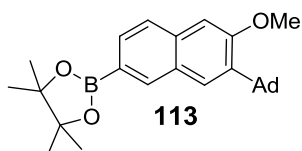
berechnet für $C_{20}H_{21}BrO$: 356,07758; gefunden: 356,07721. **Anal.** berechnet (%) für $C_{20}H_{21}BrO$: C 67,23, H 5,92; gemessen: C 67,3, H 6,00.

7.5.38. 3-(1-Adamantyl)-6-bromo-2-methoxy-naphthalin (**112**)^[133]



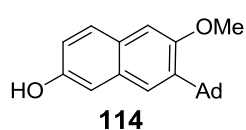
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 0,17 g NaH (4,2 mmol, 60% Öl-Dispersion) in 20 mL THF vorgelegt. Die gräuliche Reaktionssuspension wurde mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **111** (1,00 g, 2,8 mmol), gelöst in 10 mL THF. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit versetzte man die Reaktionsmischung mit 0,25 mL Iodmethan (4,0 mmol) und entfernte das Eisbad. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, anschließend auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL) und über $NaSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein gelber öliger Rückstand zurück. Nun erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung mittels Heptan. Hierzu löste man den Rückstand in heißem Heptan und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **112** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert und vereinigt. Das Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte 0,60 g (58%) **112** als weißen Feststoff. GC (%): 100. GC-MS (EI): m/z (%) = 370 (100) [M^+], 315 (6) [M^+-55], 300 (14) [M^+-70], 278 (5) [M^+-92], 234 (33) [M^+-136], 219 (5) [M^+-151], 202 (8) [M^+-168], 182 (5) [M^+-188], 165 (5) [M^+-205]. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1,76 – 1,84 (m, 6 H), 2,07 – 2,14 (m, 3 H), 2,14 – 2,19 (m, 6 H), 3,93 (s, 3 H), 7,06 (s, 1 H), 7,43 (dd, 1 H, J = 8,7, 2,0 Hz), 7,50 – 7,57 (m, 2 H), 7,89 (d, 1 H, J = 2,0 Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 29,0, 37,1, 37,6, 40,7, 54,9, 106,0, 116,8, 124,9, 127,4, 128,9, 129,7, 130,0, 131,4, 141,2, 158,2. HRMS m/z berechnet für $C_{21}H_{23}BrO$: 370,09323; gefunden: 370,09277. **Anal.** berechnet (%) für $C_{21}H_{23}BrO$: C 67,93, H 6,24; gemessen: C 68,00, H 6,20.

7.5.39. 2-(7-Adamantyl-6-methoxy-naphthyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**113**)^[131]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **112** (14,00 g, 37,7 mmol), 14,80 g Bis(pinacolato)diboron (56,5 mmol), 11,10 g Kaliumacetat (113,1 mmol), 1,38 g PdCl₂(dppf) (1,9 mmol) und 200 mL Dioxan zusammengeführt. Die dunkelrote Reaktionssuspension wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, auf 200 mL Wasser gegossen und mit 300 mL MTB-Ether extrahiert. Nach Absaugen der Feststoffbestandteile über Celite konnten die Phasen im Scheidetrichter getrennt werden. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Wasser (1 x 200 mL) und ges. NaCl-Lösung (1 x 200 mL) gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Das Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte ein schwarzes Öl. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in dem gleichen Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **113** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Heptan konnten 11,00 g (70%) **113** als farblose Kristalle erhalten werden. GC (%): 99,9. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 418 (100) [M⁺], 346 (9) [M⁺-72], 332 (5) [M⁺-86], 319 (8) [M⁺-99], 246 (5) [M⁺-172]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,37 (s, 12 H), 1,75 – 1,84 (m, 6 H), 2,05 – 2,12 (m, 3 H), 2,17 (m, 6 H), 3,94 (s, 3 H), 7,09 (s, 1 H), 7,62 – 7,69 (m, 2 H), 7,74 (dd, 1 H, *J* = 8,1, 1,2 Hz), 8,28 (d, 1 H, *J* = 1,1 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24,9, 29,2, 37,2, 37,5, 40,8, 54,8, 83,7, 105,9, 124,8, 126,6, 128,2, 130,4, 134,8, 136,2, 139,9, 159,0. HRMS *m/z* berechnet für C₂₇H₃₅BO₃: 418,26793; gefunden: 418,26755. **Anal.** berechnet (%) für C₂₇H₃₅BO₃: C 77,51, H 8,43; gemessen: C 77,40, H 8,40.

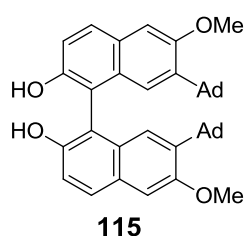
7.5.40. 7-(1-Adamantyl)-6-methoxy-2-hydroxy-naphthalin (**114**)^[134]



In einer 100 mL-Rührapparatur wurden 2,31 g Oxone (3,8 mmol) in 9 mL H₂O suspendiert. Danach erfolgte die Zugabe von **113** (1,50 g, 3,6 mmol), gelöst in 40 mL Aceton unter Eisbadkühlung. Nach 30 min wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung rührte über Nacht bei RT. Die braune Suspension wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Nach Einengen des Filtrats am Rotationsverdampfer, wurde der Rückstand in 75 mL MTB-Ether aufgenommen. Die

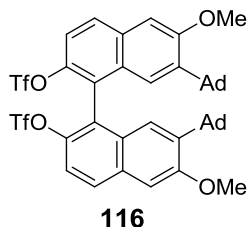
organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (3 x 25 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Hierzu wurde der Rückstand in Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben um **114** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb **114** (0,70 g, 63%) als weißer Feststoff zurück. Zur weiteren Aufreinigung wurde der Feststoff in Heptan umkristallisiert, woraufhin weiße Kristalle erhalten werden konnten. GC (%): 100. GC-MS (EI): m/z (%) = 308 (100) [M⁺], 251 (8) [M⁺-57], 236 (23) [M⁺-72], 214 (5) [M⁺-94], 173 (5) [M⁺-135]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,75 – 1,83 (m, 6 H), 2,06 – 2,13 (m, 3 H), 2,14 – 2,20 (m, 6 H), 3,90 (s, 3 H), 4,80 (s, 1 H), 7,00 (dd, 1 H, J = 8,7, 2,5 Hz), 7,04 – 7,10 (m, 2 H), 7,45 (s, 1 H), 7,58 (d, 1 H, J = 8,7 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 29,2, 37,2, 37,5, 40,8, 54,9, 106,3, 109,8, 117,3, 124,2, 127,5, 128,1, 129,7, 140,8, 151,7, 156,5. HRMS m/z berechnet für C₂₁H₂₄O₂: 308,17763; gefunden: 308,17742. **Anal.** berechnet (%) für C₂₁H₂₄O₂: C 81,78, H 7,84; gemessen: C 81,80, H 7,8.

7.5.41. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dihydroxy-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**115**)^[97]



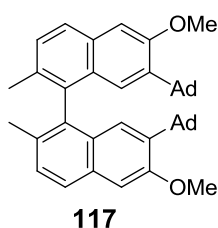
Es wurden 8 mg Cu-TMEDA (0,02 mmol) und nachfolgend **114** (0,48 g, 1,6 mmol) in 20 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 3,5 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben (Laufmittel: Toluol). Nach Abtrennung von Nebenprodukten veränderte man das Laufmittelgemisch zu Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 9:1 um **115** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 10 mL Aceton versetzt und ausgerührt. Nach Absaugen des sich nicht lösenden Feststoffs und Trocknen im Trockenschrank konnten 300 mg (62%) **115** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 98,2. GC-MS (EI): m/z (%) = 614 (34) [M⁺], 135 (100) [M⁺-479], 107 (12) [M⁺-507], 93 (23) [M⁺-521], 67 (9) [M⁺-547], 28 (14) [M⁺-586]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,60 – 1,99 (m, > 30 H), 3,95 (s, 6 H), 4,91 (s, 2 H), 7,07 (s, 2 H), 7,19 (s, 2 H), 7,30 (d, 2 H, J = 8,9 Hz), 7,80 (d, 2 H, J = 8,8 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 29,0, 37,0, 37,6, 40,3, 54,9, 107,1, 111,6, 117,4, 122,5, 127,8, 128,7, 128,9, 141,3, 150,7, 156,5. HRMS m/z berechnet für C₄₂H₄₆O₄: 614,33961; gefunden: 614,33752. **Anal.** berechnet (%) für C₄₂H₄₆O₄: C 82,05, H 7,54; gemessen: C 82,20, H 7,80.

7.5.42. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-bis(trifluoromethansulfonyl)-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**116**)^[75]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **115** (6,00 g, 9,7 mmol) und 59 mg DMAP (0,5 mmol) in 100 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 3,8 mL Triethylamin (27,2 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 4,5 mL Tf₂O (27,2 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf 200 mL Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 100 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der Rückstand wurde gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **116** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 6,50 g (76%) **116** als weißer Feststoff zurück. HPLC (%): 99,9. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 878 (3) [M⁺], 596 (9) [M⁺-282], 135 (100) [M⁺-743], 93 (13) [M⁺-785], 67 (5) [M⁺-811]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,56 – 1,95 (m, > 30 H) 3,99 (s, 6 H), 7,10 (s, 2 H), 7,22 (s, 2 H), 7,49 (d, 2 H, *J* = 9,0 Hz), 7,92 (d, 2 H, *J* = 9,0 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 28,8, 36,9, 37,7, 40,2, 54,9, 106,2, 118,2 (q, *J* = 321 Hz), 118,9, 123,5, 124,9, 127,9, 129,2, 132,1, 141,9, 143,8, 158,6. HRMS *m/z* berechnet für C₄₄H₄₄F₆O₈S₂: 878,23818; gefunden: 878,23792. **Anal.** berechnet (%) für C₄₄H₄₄F₆O₈S₂: C 60,13, H 5,05; gemessen: C 60,20, H 4,90.

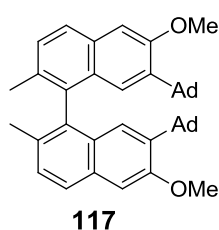
7.5.43. Syntheseversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**117**)^[75]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **116** (1,00 g, 1,1 mmol) in 30 mL Et₂O vorgelegt. Daraufhin wurden 31 mg NiCl₂(dppp) (0,06 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,5 mL MeMgBr (4,5 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et₂O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Die nach dieser Zeit entnommene Probe zeigte laut DC keinen Reaktionsumsatz. Die entstandene schwarze Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt bis

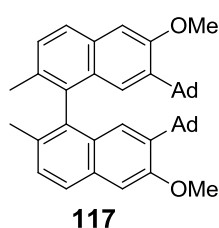
kein weiterer Temperaturanstieg mehr erkennbar war. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 100 mL MTB-Ether verdünnt. Die organische Phase wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether (1 x 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 50 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **116** zu reisolieren.

7.5.44. Syntheseversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**117**)^[75]

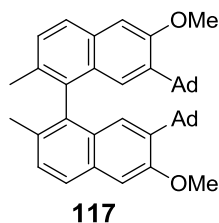


Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1,00 g **116** (1,1 mmol) in 30 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden 31 mg $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (0,06 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,5 mL MeMgBr (4,5 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et_2O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 48 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde wie in 7.5.43. aufgearbeitet. Nach Untersuchung des Rohprodukts mittels HPLC-MS konnte festgestellt werden, dass nur 9% **117** gebildet wurden. Bei der restlichen Hauptmenge handelte es sich um das Edukt **116**, welches wieder reisoliert werden konnte.

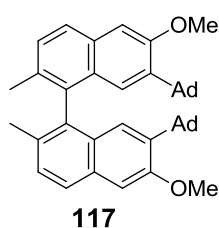
7.5.45. Syntheseversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**117**)



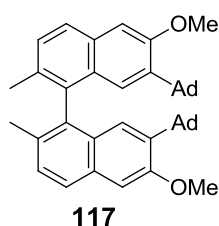
Unter N_2 -Atmosphäre wurde **116** (0,50 g, 0,6 mmol) in 30 mL Dioxan vorgelegt. Daraufhin wurden 16 mg $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (0,03 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,8 mL MeMgBr (2,4 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et_2O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die graue Reaktionsmischung wurde wie in 7.5.43. aufgearbeitet. Dabei zeigte sich, dass ein nur geringer Reaktionsumsatz stattgefunden hat.

7.5.46. Syntheseversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (117)

Unter N₂-Atmosphäre wurden **116** (0,50 g, 0,6 mmol) in 30 mL Diglyme vorgelegt. Daraufhin wurden 16 mg NiCl₂(dppp) (0,03 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,8 mL MeMgBr (2,4 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et₂O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die graue Reaktionsmischung wurde wie in 7.5.43. aufgearbeitet. Dabei zeigte sich, dass ein nur geringer Reaktionsumsatz stattgefunden hat.

7.5.47. Syntheseversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (117)^[135]

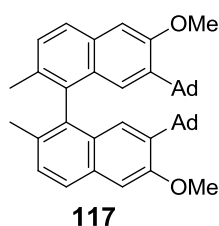
Unter N₂-Atmosphäre wurde **116** (0,50 g, 0,6 mmol) in 30 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden 21 mg PdCl₂(dppf) (0,03 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine rotfarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,6 mL MeMgBr (2,2 mmol, Gehalt: 1,4 mol/L in THF/Tol 1:3) bei RT. Die gelb gefärbte Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die nach dieser Zeit entnommene Probe zeigte laut DC keinen Reaktionsumsatz.

7.5.48. Syntheseversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (117)^[135]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **116** (0,50 g, 0,6 mmol) in 30 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden 21 mg PdCl₂dppf (0,03 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine rotfarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1 mL MeZnCl (2,0 mmol, Gehalt: 2,0 mol/L in THF) bei RT. Die gelb gefärbte Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur

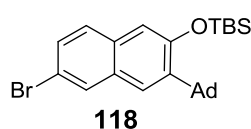
erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die nach dieser Zeit entnommene Probe zeigte laut DC keinen Reaktionsumsatz.

7.5.49. Syntheseversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**117**)



Unter N₂-Atmosphäre wurden **116** (0,50 g, 0,6 mmol) und 500 mg K₃PO₄ (2,3 mmol) in 30 mL Toluol vorgelegt. Daraufhin wurden 210 mg Methylboronsäure (3,41 mmol) sowie 13 mg Pd(OAc)₂ (0,06 mmol) und 24 mg SPhos (0,06 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine orangefarbene Suspension bildete. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die nach dieser Zeit entnommene Probe zeigte laut DC keinen Reaktionsumsatz.

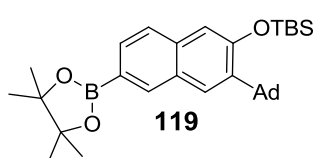
7.5.50. 7-(1-Adamantyl)-6-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2-bromo-naphthalin (**118**)^[136]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **117** (51,00 g, 139,8 mmol) und 683 mg DMAP (5,6 mmol) in 500 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 25 mL Triethylamin (180,4 mmol). Die nun dunkelbraune Reaktionslösung wurde mittels eines Eisbades auf 0 °C abgekühlt. Gleichzeitig wurden 25,28 g *tert*-Butyldimethylchlorsilan (167,7 mmol) in 70 mL CH₂Cl₂ gelöst und anschließend zur Reaktionslösung hinzuge tropft. Dabei konnte eine orange-rote Verfärbung beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 600 mL Eiswasser gegossen und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 200 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein goldbraunes Öl zurück. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Heptan durchgeführt. Der ölige Rückstand wurde in Heptan gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **118** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 48,10 g (73%) **118** als weißer Feststoff zurück. Die nachfolgende Umkristallisation in Ethanol lieferte farblose Kristalle. GC (%): 100. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 470 (100) [M⁺], 415 (76) [M⁺-55], 334 (86) [M⁺-136], 305 (13) [M⁺-165], 293 (54) [M⁺-177], 279 (9) [M⁺-191], 235 (6) [M⁺-235], 214 (37) [M⁺-256], 199 (6) [M⁺-271], 165 (6)

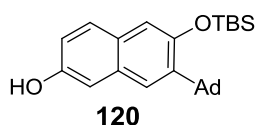
[M⁺-305], 135 (91) [M⁺-335], 93 (10) [M⁺-377], 73 (36) [M⁺-397], 57 (15) [M⁺-413]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,41 (s, 6 H), 1,08 (s, 9 H), 1,76 – 1,84 (m, 6 H), 2,08 – 2,14 (m, 3 H), 2,15 – 2,21 (m, 6 H), 7,07 (s, 1 H), 7,38 – 7,43 (m, 1 H), 7,45 – 7,49 (m, 1 H), 7,54 (s, 1 H), 7,88 (d, 1 H, *J* = 1,8 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -3,4, 19,0, 26,5, 29,0, 37,1, 37,5, 40,5, 113,7, 116,8, 125,4, 127,2, 128,7, 129,6, 130,0, 131,1, 142,5, 154,1. HRMS *m/z* berechnet für C₂₆H₃₅BrOSi: 470,16405; gefunden: 470,16470. **Anal.** berechnet (%) für C₂₆H₃₅BrOSi: C 66,23, H 7,48; gemessen: C 66,40, H 7,50.

7.5.51. 2-(7-Adamantyl-6-*tert*-butyldimethylsilyloxy-naphthyl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan (119)^[131]



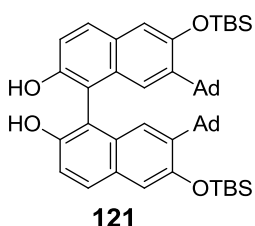
Unter N₂-Atmosphäre wurden **118** (42,50 g, 90,1 mmol), 35,40 g Bis(pinacolato)diboron (135,2 mmol), 26,54 g Kaliumacetat (270,4 mmol), 2,65 g PdCl₂(dppf) (3,6 mmol) und 600 mL Dioxan zusammengeführt. Die dunkelrote Reaktionssuspension wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die schwarz verfärbte Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, auf 500 mL Wasser gegossen und mit 600 mL MTB-Ether extrahiert. Nach Absaugen der Feststoffbestandteile über Celite konnten die Phasen im Scheidetrichter getrennt werden. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Wasser (1 x 400 mL) und ges. NaCl-Lösung (1 x 300 mL) gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Das Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte ein schwarzes Öl. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der Rückstand wurde gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **119** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 30,50 g (64%) **119** als weiße Kristalle erhalten werden. GC (%): 99,7. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 518 (89) [M⁺], 461 (25) [M⁺-57], 419 (5) [M⁺-99], 377 (5) [M⁺-141], 361 (8) [M⁺-157], 339 (18) [M⁺-179], 267 (5) [M⁺-251], 241 (7) [M⁺-277], 199 (5) [M⁺-319], 135 (100) [M⁺-383], 93 (10) [M⁺-425], 73 (22) [M⁺-445], 57 (8) [M⁺-461]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,42 (s, 6 H), 1,08 (s, 9 H), 1,37 (s, 12 H), 1,72 – 1,87 (m, 6 H), 2,06 – 2,14 (m, 3 H), 2,15 – 2,23 (m, 6 H), 7,07 – 7,12 (m, 1 H), 7,57 (d, 1 H, *J* = 8,2 Hz), 7,67 – 7,74 (m, 2 H), 8,26 (m, 1 H, *J* = 1,1 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -3,3, 19,0, 24,9, 26,5, 29,1, 37,1, 37,3, 40,6, 83,7, 113,7, 124,6, 127,1, 128,2, 130,2, 134,4, 136,2, 141,2, 154,8. HRMS *m/z* berechnet für C₃₂H₄₇BO₃Si: 518,33875; gefunden: 518,33792. **Anal.** berechnet (%) für C₃₂H₄₇BO₃Si: C 74,11, H 9,13; gemessen: C 73,60, H 10,00.

7.5.52. 7-(1-Adamantyl)-6-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2-hydroxy-naphthalin (**120**)^[134]



Unter N₂-Atmosphäre wurden 31,06 g Oxone (50,5 mmol) in 90 mL H₂O suspendiert. Danach erfolgte die Zugabe von **119** (25,00 g, 48,1 mmol), gelöst in 600 mL Aceton unter Eisbadkühlung. Nach 30 min wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung rührte über Nacht bei RT. Die braune Suspension wurde abfiltriert und der Feststoff mit Aceton nachgewaschen. Nach Einengen des Filtrats am Rotationsverdampfer, wurde der Rückstand in 500 mL MTB-Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (3 x 150 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Hierzu wurde der Rückstand in Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben um **120** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Heptan konnten 17,90 g (92%) **120** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 100. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 408 (100) [M⁺], 351 (55) [M⁺-57], 277 (5) [M⁺-131], 257 (6) [M⁺-151], 243 (10) [M⁺-165], 229 (34) [M⁺-179], 217 (13) [M⁺-191], 201 (6) [M⁺-207], 157 (6) [M⁺-251], 135 (62) [M⁺-273], 107 (5) [M⁺-301], 91 (8) [M⁺-317], 73 (30) [M⁺-335], 59 (7) [M⁺-349], 41 (5) [M⁺-367]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,40 (s, 6 H), 1,08 (s, 9 H), 1,74 – 1,86 (m, 6 H), 2,10 (m, 3 H), 2,16 – 2,22 (m, 6 H), 4,79 (d, 1 H, *J* = 3,0 Hz), 6,98 (dd, 1 H, *J* = 8,7, 2,6 Hz), 7,03 – 7,09 (m, 2 H), 7,45 – 7,54 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = –3,3, 19,0, 26,6, 29,1, 37,1, 37,3, 40,6, 109,6, 113,8, 117,3, 124,6, 127,3, 127,9, 129,7, 142,0, 151,7, 152,1. HRMS *m/z* berechnet für C₂₆H₃₆O₂Si: 408,24846; gefunden: 408,24714. **Anal.** berechnet (%) für C₂₆H₃₆O₂Si: C 76,42, H 8,88; gemessen: C 75,60, H 9,90.

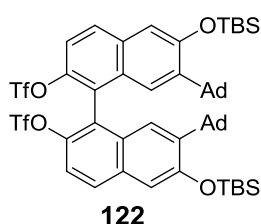
7.5.53. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dihydroxy-6,6'-di-*tert*-butyldimethylsilyloxy-1,1'-binaphthyl (**121**)^[97]



Es wurden 171 mg Cu-TMEDA (0,02 mmol) und nachfolgend **120** (15,00 g, 36,7 mmol) in 300 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben um **121** zu eluieren.

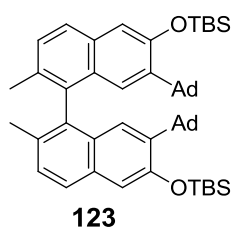
Durch Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnten 12,20 g (81%) **121** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 98,9. GC-MS (EI): m/z (%) = 814 (30) [M^+], 349 (7) [$M^+ - 465$], 229 (7) [$M^+ - 585$], 135 (100) [$M^+ - 679$], 93 (15) [$M^+ - 721$], 73 (20) [$M^+ - 741$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,43 (s, 12 H), 1,09 (s, 18 H), 1,64 – 1,70 (m, 12 H), 1,86 – 1,99 (m, 18 H), 4,94 (s, 2 H), 7,07 (s, 2 H), 7,18 (s, 2 H), 7,28 (d, 2 H, $J = 8,8$ Hz), 7,71 (d, 2 H, $J = 8,9$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = –3,3, –3,2, 19,0, 26,6, 28,9, 36,9, 37,4, 40,2, 111,4, 114,5, 117,4, 123,1, 127,7, 128,5, 128,7, 142,3, 150,6, 152,2. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Si}_2$: 814,48127; gefunden: 814,47863. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}$: C 76,61, H 8,65; gemessen: C 76,30, H 8,30.

7.5.54. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-bis(trifluormethansulfonyl)-6,6'-di-*tert*-butyldimethylsilyloxy-1,1'-binaphthyl (**122**)^[75]

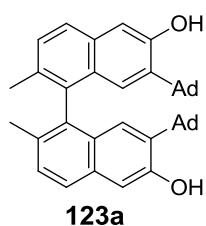


Unter N_2 -Atmosphäre wurden **121** (9,00 g, 10,9 mmol) und 67 mg DMAP (0,6 mmol) in 150 mL CH_2Cl_2 suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 4,5 mL Triethylamin (32,5 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 5,1 mL Tf_2O (30,9 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf 200 mL Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 100 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der Rückstand wurde gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **122** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Umkristallisation des Rückstands in dem Lösungsmittelgemisch Ethanol/Heptan (Verhältnis 3:1) lieferte 10,10 g (84%) **122** als weiße Kristalle. HPLC (%): 98,0. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,44 (s, 12 H), 1,07 (s, 18 H), 1,57 – 1,68 (m, 12 H), 1,74 – 1,81 (m, 6 H), 1,82 – 1,93 (m, 12 H), 3,48 – 3,93 (m, 1 H), 7,02 – 7,08 (m, 2 H), 7,20 – 7,27 (m, 2 H), 7,47 (dd, 2 H, $J = 9,0, 2,0$ Hz), 7,83 (dd, 2 H, $J = 9,1, 1,9$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = –3,3, –3,2, 19,1, 26,6, 28,8, 36,8, 37,5, 40,0, 114,0, 118,2 (q, $J = 321$ Hz), 118,8, 123,3, 125,8, 127,9, 129,0, 131,7, 143,1, 143,8, 154,6. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2$: 1078,37984; gefunden: 1078,37950. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2$: C 60,09, H 6,35; gemessen: C 60,20, H 6,50.

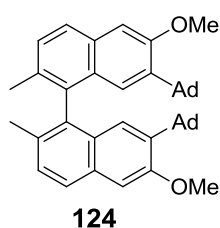
7.5.55. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-di-*tert*-butyldimethylsilyloxy-1,1'-binaphthyl (123)^[75]



Unter N₂-Atmosphäre wurde **122** (0,50 g, 0,5 mmol) in 30 mL Dioxan vorgelegt. Daraufhin wurden 25 mg NiCl₂(dppp) (0,05 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,6 mL MeMgBr (1,8 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et₂O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Die nach dieser Zeit entnommene Probe zeigte laut DC einen vollständigen Reaktionsumsatz. Die entstandene schwarze Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt bis kein weiterer Temperaturanstieg mehr erkennbar war. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 60 mL MTB-Ether verdünnt. Die organische Phase wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether (1 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 30 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 9:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **123** zu eluieren. Das Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte 0,29 g (79%) **123** als weißen Feststoff. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 810 (31) [M⁺], 377 (7) [M⁺-433], 348 (12) [M⁺-462], 287 (5) [M⁺-523], 227 (5) [M⁺-583], 135 (100) [M⁺-675], 93 (15) [M⁺-717], 73 (23) [M⁺-737]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,43 (s, 12 H), 1,08 (s, 18 H), 1,58 – 1,71 (m, 12 H), 1,78 – 1,94 (m, 18 H), 2,01 (s, 6 H), 6,93 (s, 2 H), 7,14 (s, 2 H), 7,36 (d, 2 H, *J* = 8,3 Hz), 7,60 (d, 2 H, *J* = 8,3 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = –3,3, –3,2, 19,0, 20,1, 26,6, 28,9, 37,0, 37,2, 40,3, 113,8, 124,7, 124,9, 127,9, 128,3, 131,3, 131,5, 135,2, 140,6, 152,8. HRMS *m/z* berechnet für C₅₄H₇₄O₂Si₂: 810,52274; gefunden: 810,52191. **Anal.** berechnet (%) für C₅₄H₇₄O₂Si₂: C 79,94, H 9,19; gemessen: C 80,20, H 9,20.

7.5.56. 7,7'-Di(1-adamantyl)-6,6'-dihydroxy-2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthyl (123a)^[137]

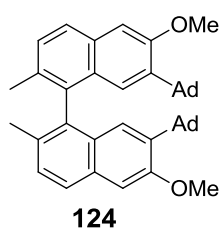
Unter N₂-Atmosphäre wurde **123** (2,60 g, 3,1 mmol) in 20 mL THF gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 12,4 mL TBAF (Gehalt: 1 mol/L in THF) bei RT. Dabei entstand ein deutlicher Niederschlag. Nach 3 h wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser gegossen und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein orange gefärbter Rückstand zurück. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde im gleichen Laufmittelgemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Die isolierten Fraktionen wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es blieben 1,82 g (98%) **123a** als beigefarbener Feststoff zurück. HPLC (%): 97,5. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 582 (100) [M⁺], 291 (7) [M⁺-291], 135 (45) [M⁺-447], 107 (7) [M⁺-475], 91 (32) [M⁺-491], 84 (25) [M⁺-498], 79 (13) [M⁺-503], 67 (5) [M⁺-515], 49 (21) [M⁺-533], 43 (10) [M⁺-539]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,61 – 1,69 (m, 12 H), 1,82 – 1,95 (m, 18 H), 1,98 (s, 6 H), 4,95 (s, 2 H), 6,95 (s, 2 H), 7,03 (s, 2 H), 7,38 (d, 2 H, *J* = 8,4 Hz), 7,61 (d, 2 H, *J* = 8,3 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20,0, 28,9, 37,0, 37,1, 40,4, 111,1, 124,5, 128,3, 128,7, 129,0, 131,5, 131,5, 135,4, 138,2, 152,7. HRMS *m/z* berechnet für C₄₂H₄₆O₂: 582,34978; gefunden: 582,34859.

7.5.57. Syntheseversuch von 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (124)^[133]

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0,41 g NaH (10,3 mmol, 60% Öldispersion) in 20 mL THF gegeben und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **123a** (2,00 g, 3,4 mmol), welches zuvor in 20 mL THF gelöst wurde. Die gelbliche Reaktionssuspension rührte nun für 30 min bei gleichbleibender Temperatur. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 0,65 mL Iodmethan (10,3 mmol). Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Eine nach dieser Zeit entnommene Probe zeigte mittels DC den vollständigen Verbrauch von **123a** sowie die Entstehung von mehreren Produkten bzw. Zwischenprodukten. Daraufhin wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Eine erneute Probe zeigte eine unveränderte DC. Daraufhin wurde die

Reaktionsmischung abgekühlt, auf 100 mL Wasser gegossen und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein gelber Rückstand zurück. Aufgrund der schlechten Löslichkeit löste man den Rückstand in genügend CH₂Cl₂, versetzte die Lösung mit 4 g Sorbent (ISOLUTE® HM-N) und engte am Rotationsverdampfer bis zur Trockene ein. Das trockene Feststoff-Sorbent-Gemisch wurde durch Flashchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/MTB-Ether im Verhältnis 98:2 aufgereinigt. Die isolierten Fraktionen wurden mittels HPLC-MS untersucht. Dabei zeigte sich, dass nur geringe Mengen an Produkt entstanden sind. Das Einengen der entsprechenden Produktfraktionen am Rotationsverdampfer lieferte 0,39 g eines Gemischs aus **124** und Nebenprodukten (Gehalt: 59%, Ausbeute 11%).

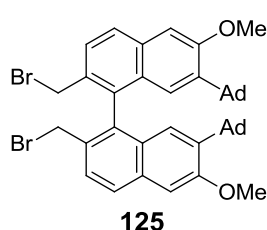
7.5.58. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**124**)^[92]



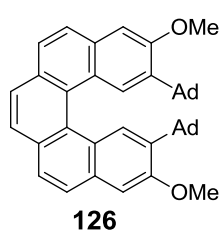
Unter N₂-Atmosphäre wurden **123** (10,00 g, 12,1 mmol), 5,03 g K₂CO₃ (36,4 mmol) und 1,7 mL Iodmethan (27,3 mmol) in 200 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden 27 mL TBAF (27,0 mmol, Gehalt: 1,0 mol/L in THF) bei RT hinzugegeben. Dabei verfärbte sich die weiße Reaktionssuspension gelb und anschließend wieder weiß. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt und wurde anschließend auf Siedetemperatur erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf RT quenchte man mit ges. NH₄Cl-Lösung und extrahierte die organischen Bestandteile mit Toluol. Die wässrige Phase wurde mit Toluol extrahiert (2 x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (1 x 200 mL) und ges. NaCl-Lösung (1 x 200 mL) gewaschen. Die gelbe klare organische Phase trocknete anschließend über NaSO₄ und wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wurde danach säulenchromatographisch aufgereinigt. Hierzu löste man den Rückstand in heißem Toluol und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule. Mit einem heißen Laufmittelgemisch (Heptan/Toluol im Verhältnis 7:3) konnte nun **124** von den Nebenprodukten abgetrennt werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieben 5,00 g eines gelben Feststoffs zurück. Der Feststoffrückstand wurde in 250 mL MTB-Ether suspendiert und 1 h unter Rühren am Rückfluss gekocht. Man ließ die Suspension auf RT abkühlen. Der weiße Feststoff wurde abgesaugt und im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die Ausbeute der Reaktion betrug 3,42 g (45%). HPLC (%): 96,6. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 610 (82) [M⁺], 305 (8) [M⁺-305], 135 (100) [M⁺-475], 93 (28) [M⁺-517], 67 (11) [M⁺-543], 49 (6) [M⁺-561]. ¹H-NMR

(500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,60 – 1,68 (m, 12 H), 1,79 – 1,94 (m, > 18 H), 1,97 (s, 6 H), 3,95 (s, 6 H), 6,97 (s, 2 H), 7,17 (s, 2 H), 7,40 (d, 2 H, $J = 8,3$ Hz), 7,69 (d, 2 H, $J = 8,3$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 20,1, 29,0, 37,0, 37,4, 40,5, 54,7, 106,1, 124,0, 125,2, 127,9, 128,5, 131,5, 135,4, 139,6, 157,1. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}_2$: 610,38108; gefunden: 610,38049. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}_2$: C 86,51, H 8,25; gemessen: C 86,70, H 7,80.

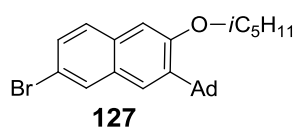
7.5.59. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dibromomethyl-6,6'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**125**)^[75]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **124** (2,66 g, 4,2 mmol), 1,55 g N-Bromsuccinimid (8,6 mmol) und 15 mg DBPO (0,06 mmol) in 100 mL CCl_4 zusammengegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt. Diese Temperatur wurde für 4 h gehalten. Nach ein- und dreistündiger Reaktionszeit erfolgte die weitere Zugabe von 15 mg DBPO (0,06 mmol). Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde auf 40 °C abgekühlt. Die Feststoffbestandteile wurden abgesaugt und mit wenig CH_2Cl_2 nachgewaschen. Das Abdestillieren des Filtrats am Rotationsverdampfer lieferte 3,80 g hellgelben schaumartigen Feststoff. Das Rohprodukt ließ sich weder durch Säulenchromatographie (Zersetzung) noch durch präparativer HPLC (schlecht löslich im Eluent) ideal aufreinigen. Es konnten 3,48 g Rohprodukt (Gehalt: 64,3%) und 0,29 g (Gehalt: 92,5%) **125** mittels präparativer HPLC erhalten werden. HPLC (%): 92,5. GC-MS (EI): m/z (%) = 689 (2) [$\text{M}^+ - 79$], 594 (4) [$\text{M}^+ - 174$], 473 (2) [$\text{M}^+ - 295$], 337 (10) [$\text{M}^+ - 431$], 135 (100) [$\text{M}^+ - 633$], 93 (25) [$\text{M}^+ - 675$], 28 (10) [$\text{M}^+ - 740$]. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,64 – 1,69 (m, > 6 H), 1,81 – 1,98 (m, 24 H), 4,01 (s, 6 H), 4,20 (d, 2 H, $J = 10,1$ Hz), 4,27 (d, 2 H, $J = 10,1$ Hz), 6,99 (s, 2 H), 7,22 (s, 2 H), 7,67 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz), 7,86 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28,9, 33,7, 37,0, 37,5, 40,2, 54,8, 106,3, 125,0, 127,0, 127,5, 127,6, 131,5, 133,0, 134,5, 140,4, 158,5. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_2$: 766,20210; gefunden: 766,20222. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_2$: C 68,75, H 6,29; gemessen: C 69,20, H 6,80.

7.5.60. 2,13-Di(1-adamantyl)-3,12-dimethoxy-[5]helicen (126)^[75]

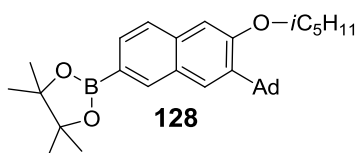
Unter N₂-Atmosphäre wurden 2,79 g LiHMDS (16,2 mmol) in 25 mL THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2,0 mL DMPU (16,4 mmol) und unter Rühren auf eine Temperatur von 0 °C gebracht. Nun wurde **125** (1,91 g, 1,6 mmol, Gehalt: 65%) in 20 mL THF gelöst und sehr langsam zur Reaktionsmischung hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe rührte die Reaktionsmischung für 3 h bei 0 °C. Nach dieser Zeit wurde die orangefarbene Reaktionsmischung auf 100 mL Eiswasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 30 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der beige-gelbe Feststoffrückstand wurde in Toluol umkristallisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und im Trockenschrank getrocknet. Es konnten 0,41 g (36%) **126** als beigefarbener Feststoff mit einer Reinheit von 86,0% isoliert werden. Der Feststoff wurde mittels präparativer HPLC auf einen Gehalt von 98,6% aufgereinigt. Leider verringerte sich dabei die Substanzmenge auf 50 mg. Es konnten durch Umkristallisation in einem Gemisch aus Toluol/Acetonitril im Verhältnis 8:2 weiße Kristalle erhalten werden. HPLC (%): 98,6. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 606 (100) [M⁺], 303 (8) [M⁺-303], 135 (19) [M⁺-471], 93 (6) [M⁺-513], 79 (6) [M⁺-527]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,60 – 1,74 (m, 12 H), 1,90 – 1,98 (m, 12 H), 2,00 – 2,08 (m, 6 H), 4,03 (s, 6 H), 7,28 (s, 2 H), 7,75 (s, 2 H), 7,79 – 7,85 (m, 4 H), 8,37 (s, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 29,0, 37,0, 37,5, 40,1, 55,0, 107,2, 125,7, 126,0, 126,1, 126,7, 127,1, 131,1, 132,2, 137,5, 157,7. HRMS *m/z* berechnet für C₂₉H₁₈O₂: 606,34978; gefunden: 606,34853.

7.5.61. 3-(1-Adamantyl)-6-bromo-2-*iso*-pentyloxy-naphthalin (127)

Unter N₂-Atmosphäre wurden **111** (3,00 g, 8,2 mmol), 2,30 g K₂CO₃ (16,5 mmol) und 2,2 mL 1-Iodo-3-methylbutan (16,8 mmol) in 50 mL Ethylmethylketon vorgelegt. Die beigefarbene Reaktionssuspension wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf Wasser gegeben und mit MTB-Ether (100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (1 x 30 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Nun erfolgte eine säulenchromatographische

Aufreinigung mittels Heptan. Hierzu versetzte man den Rückstand mit der dreifachen Menge an Heptan und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **127** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert und vereinigt. Die nachfolgende Umkristallisation in Ethanol lieferte 2,50 g (71%) **127** als weiße Kristalle. GC (%): 99,7. GC-MS (EI): m/z (%) = 426 (100) [M^+], 356 (88) [M^+-70], 315 (6) [M^+-111], 301 (7) [M^+-125], 276 (8) [M^+-150], 262 (8) [M^+-164], 248 (5) [M^+-178], 235 (11) [M^+-191], 220 (40) [M^+-206], 202 (19) [M^+-224], 182 (8) [M^+-244], 165 (10) [M^+-261], 152 (8) [M^+-274], 135 (8) [M^+-291], 93 (11) [M^+-333], 79 (14) [M^+-347], 71 (11) [M^+-355], 55 (10) [M^+-371], 43 (49) [M^+-383]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,05 (d, 6 H, $J = 6,7$ Hz), 1,81 – 1,88 (m, 8 H), 2,01 (m, 1 H), 2,11 – 2,17 (m, 3 H), 2,20 – 2,24 (m, 6 H), 4,13 (t, 2 H, $J = 6,5$ Hz), 7,10 (s, 1 H), 7,45 (dd, 1 H, $J = 8,6, 2,0$ Hz), 7,53 – 7,57 (m, 2 H), 7,91 (d, 1 H, $J = 2,0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 22,6, 25,3, 29,1, 37,2, 37,6, 38,2, 40,7, 66,2, 106,2, 116,6, 124,8, 127,3, 128,8, 129,7, 129,8, 131,4, 141,1, 157,6. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BrO}$: 426,15583; gefunden: 426,15506. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BrO}$: C 70,25, H 7,31; gemessen: C 70,30, H 7,50.

7.5.62. 2-(7-Adamantyl-6-*iso*-pentyloxy-naphthyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**118**)^[131]

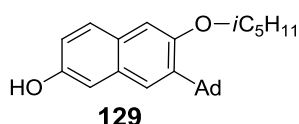


Unter N_2 -Atmosphäre wurden **127** (40,00 g, 93,6 mmol), 36,75 g Bis(pinacolato)diboron (140,4 mmol), 27,55 g Kaliumacetat (280,8 mmol), 2,06 g $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (2,8 mmol) und 400 mL Dioxan zusammengeführt. Die dunkelrote

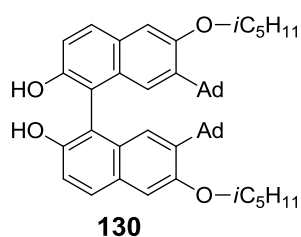
Reaktionssuspension wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, auf 500 mL Wasser gegossen und mit 600 mL MTB-Ether extrahiert. Nach Absaugen der Feststoffbestandteile über Celite konnten die Phasen im Scheidetrichter getrennt werden. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Wasser (1 x 300 mL) und ges. NaCl-Lösung (1 x 250 mL) gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Das Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte ein schwarzes Öl. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in dem gleichen Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **118** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Heptan konnten 30,60 g (69%) **118** als farblose Kristalle erhalten werden. GC (%): 99,5. GC-MS (EI): m/z (%) = 474 (100) [M^+], 404 (43) [M^+-70], 318 (5) [M^+-156], 305 (9) [M^+-169], 283 (5) [M^+-191], 247 (7) [M^+-227], 203 (5)

[M⁺-271], 183 (5) [M⁺-291], 135 (11) [M⁺-339], 101 (8) [M⁺-373], 93 (5) [M⁺-381], 83 (10) [M⁺-391], 55 (6) [M⁺-419], 43 (23) [M⁺-431]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,05 (d, 6 H, *J* = 6,6 Hz), 1,41 (s, 12 H), 1,80 – 1,89 (m, 8 H), 2,02 (m, 1 H), 2,10 – 2,16 (m, 3 H), 2,20 – 2,26 (m, 6 H), 4,15 (t, 2 H, *J* = 6,5 Hz), 7,13 (s, 1 H), 7,64 – 7,72 (m, 2 H), 7,76 (dd, 1 H, *J* = 8,2, 1,2 Hz), 8,28 – 8,33 (m, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 22,6, 25,0, 25,3, 29,2, 37,2, 37,5, 38,3, 40,8, 66,1, 83,7, 106,2, 124,8, 126,6, 128,1, 130,4, 134,8, 136,2, 139,8, 158,3. HRMS *m/z* berechnet für C₄₁H₄₃BO₃: 474,33052; gefunden: 474,32986. **Anal.** berechnet (%) für C₃₁H₄₃BO₃: C 78,47, H 9,13; gemessen: C 78,20, H 9,40.

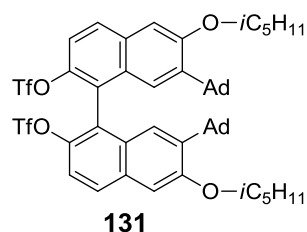
7.5.63. 7-(1-Adamantyl)-2-hydroxy-6-*iso*-pentyloxy-naphthalin (**129**)^[134]



In einer 1000 mL-Rührapparatur wurden 36,78 g Oxone (59,8 mmol) in 105 mL H₂O suspendiert. Danach erfolgte unter Eisbadkühlung die Zugabe von **128** (27,00 g, 56,9 mmol), gelöst in 500 mL Aceton. Nach 30 min wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung rührte über Nacht bei RT. Die braune Suspension wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Nach Einengen des Filtrats am Rotationsverdampfer, wurde der Rückstand in 400 mL MTB-Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (3 x 100 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Hierzu wurde der Rückstand in Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben um **129** zu eluieren. Die nachfolgende Umkristallisation mittels Heptan lieferte **129** (18,00 g, 87%) als weißen Feststoff. GC (%): 99,7. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 364 (100) [M⁺], 294 (85) [M⁺-70], 237 (12) [M⁺-127], 211 (6) [M⁺-153], 197 (6) [M⁺-167], 173 (19) [M⁺-191], 157 (5) [M⁺-207], 135 (5) [M⁺-229], 91 (8) [M⁺-273], 79 (10) [M⁺-285], 71 (6) [M⁺-293], 55 (8) [M⁺-309], 43 (31) [M⁺-321]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,05 (d, 6 H, *J* = 6,6 Hz), 1,79 – 1,89 (m, 8 H), 2,02 (m, 1 H), 2,10 – 2,17 (m, 3 H), 2,21 – 2,27 (m, 6 H), 4,11 (t, 2 H, *J* = 6,5 Hz), 4,81 (s, 1 H), 7,03 (dd, 1 H, *J* = 8,7, 2,5 Hz), 7,08 – 7,13 (m, 2 H), 7,49 (s, 1 H), 7,60 (d, 1 H, *J* = 8,7 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 22,6, 25,3, 29,2, 37,2, 37,5, 38,3, 40,8, 66,1, 106,5, 109,8, 117,2, 124,1, 127,5, 128,1, 129,5, 140,7, 151,6, 155,8. HRMS *m/z* berechnet für C₂₅H₃₂O₂: 364,24023; gefunden: 364,23983. **Anal.** berechnet (%) für C₂₅H₃₂O₂: C 82,37, H 8,85; gemessen: C 82,50, H 8,90.

7.5.64. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dihydroxy-6,6'-di-*iso*-pentyloxy-1,1'-binaphthyl (130)^[97]

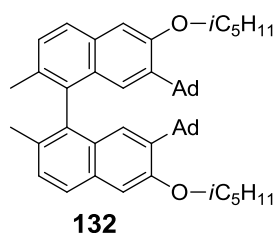
Es wurden 191 mg Cu-TMEDA (0,4 mmol) und nachfolgend **129** (15,00 g, 41,1 mmol) in 200 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in 50 mL Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben (Laufmittel: Toluol). Nach Abtrennung von Nebenprodukten veränderte man das Laufmittelgemisch zu Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 95:5 um **130** zu eluieren. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte **130** (13,10 g, 87%) als farblose Kristalle. HPLC (%): 98,8. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 726 (66) [M⁺], 135 (100) [M⁺-591], 107 (9) [M⁺-619], 93 (16) [M⁺-633], 67 (6) [M⁺-659], 43 (23) [M⁺-683]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,06 (d, 12 H, *J* = 6,6 Hz), 1,64 – 1,76 (m, 12 H), 1,86 (q, 4 H, *J* = 6,6 Hz), 1,92 – 2,09 (m, 20 H), 4,12 – 4,24 (m, 4 H), 4,93 (s, 2 H), 7,11 (s, 2 H), 7,24 (s, 2 H), 7,33 (d, 2 H, *J* = 8,8 Hz), 7,82 (d, 2 H, *J* = 8,8 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 22,6, 25,3, 29,0, 37,0, 37,6, 38,4, 40,3, 66,1, 107,3, 111,6, 117,3, 122,4, 127,6, 128,7, 128,8, 141,2, 150,6, 155,8. HRMS *m/z* berechnet für C₅₀H₆₂O₄: 726,46481; gefunden: 726,46429. **Anal.** berechnet (%) für C₅₀H₆₂O₄: C 82,60, H 8,60; gemessen: C 87,70, H 9,50.

7.5.65. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-bis(trifluoromethansulfonyl)-6,6'-di-*iso*-pentyloxy-1,1'-binaphthyl (131)^[75]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **130** (20,60 g, 28,3 mmol) und 173 mg DMAP (1,4 mmol) in 250 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 11 mL Triethylamin (79,3 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 13 mL Tf₂O (78,8 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf 500 mL Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im

Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in dem gleichen Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **131** zu eluieren. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte **131** (25,10 g, 88%) als weißen Feststoff. HPLC (%): 98,6. GC-MS (EI): m/z (%) = 990 (42) [M^+], 708 (18) [$M^+ - 282$], 637 (5) [$M^+ - 353$], 135 (100) [$M^+ - 855$], 107 (6) [$M^+ - 883$], 93 (9) [$M^+ - 897$], 71 (12) [$M^+ - 919$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,06 (d, 12 H, $J = 6,6$ Hz), 1,59 – 1,73 (m, 12 H), 1,81 – 1,96 (m, 22 H), 1,97 – 2,06 (m, 2 H), 4,15 – 4,25 (m, 4 H), 7,12 (s, 2 H), 7,29 (s, 2 H), 7,51 (d, 2 H, $J = 9,0$ Hz), 7,93 (d, 2 H, $J = 9,0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 22,6, 22,6, 25,3, 28,8, 36,9, 37,7, 38,2, 40,1, 66,3, 106,5, 118,2 (q, $J = 321$ Hz), 118,8, 123,5, 124,9, 127,7, 129,1, 132,1, 141,8, 143,7, 157,9. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2$: 990,36338; gefunden: 990,36387. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2$: C 63,01, H 6,10; gemessen: C 63,10, H 6,00.

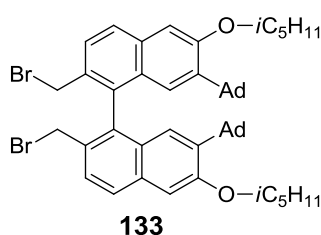
7.5.66. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dimethyl-6,6'-di-*iso*-pentyloxy-1,1'-binaphthyl (**132**)^[75]



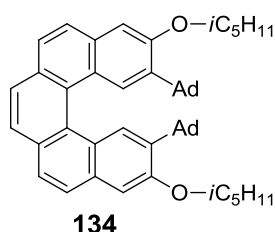
Unter N_2 -Atmosphäre wurden **131** (12,00 g, 12,1 mmol) in 200 mL Dioxan vorgelegt. Daraufhin wurden 656 mg $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (1,2 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine schwach rosafarbene Suspension bildete. Anschließend erfolgte die Zugabe von 16 mL MeMgBr (48,0 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et_2O) bei RT. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Die DC-Kontrolle der entnommenen Probe zeigte, dass der Umsatz noch nicht vollständig war. Daraufhin ließ man die graue Reaktionssuspension auf RT abkühlen und versetzte diese mit weiteren 5 mL MeMgBr (15,0 mmol, Gehalt: 3,0 mol/L in Et_2O). Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für weitere 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 10%iger HCl versetzt bis kein weiterer Temperaturanstieg mehr erkennbar war. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit einer MTB-Ether/Toluol-Mischung (2:1, 300 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether (1 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **132** von den Nebenprodukten abzutrennen. Das Abdestillieren des Lösungsmittels und die nachfolgende

Umkristallisation in Toluol lieferte 5,1 g (58%) **132** als weißen Feststoff. HPLC (%): 98,9. GC-MS (EI): m/z (%) = 722 (100) [M^+], 652 (5) [$M^+ - 70$], 582 (5) [$M^+ - 140$], 135 (52) [$M^+ - 587$], 107 (5) [$M^+ - 615$], 93 (9) [$M^+ - 629$], 79 (8) [$M^+ - 643$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ [ppm] = 1,02 (d, 12 H, $J = 6,7$ Hz), 1,62 – 1,70 (m, 12 H), 1,79 – 1,95 (m, 22 H), 1,96 – 2,07 (m, 2 H), 3,58 (s, 6 H), 4,06 – 4,26 (m, 4 H), 6,98 (s, 2 H), 7,24 (s, 2 H), 7,36 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz), 7,67 (d, 2 H, $J = 8,3$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 19,2, 21,9, 21,9, 25,3, 29,2, 37,0, 37,3, 38,4, 40,5, 65,8, 96,1, 106,7, 123,3, 125,1, 127,7, 128,1, 130,9, 132,0, 135,3, 139,1, 156,3. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{O}_2$: 722,50628; gefunden: 722,50624. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{O}_2$: C 86,37, H 9,20; gemessen: C 86,20, H 9,10.

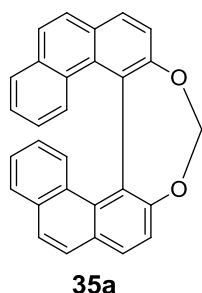
7.5.67. 7,7'-Di(1-adamantyl)-2,2'-dibromomethyl-6,6'-di-*iso*-pentyloxy-1,1'-binaphthyl (**133**)^[75]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1,00 g **132** (1,4 mmol), 0,52 g N-Bromsuccinimid (2,9 mmol) und 33 mg DBPO (0,1 mmol) in 30 mL Cyclohexan zusammengegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 4 h gerührt. Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, mit 30 mL Wasser versetzt und für 5 min gerührt. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der orangefarbene Feststoffrückstand wurde in einem Heptan/Toluol-Gemisch im Verhältnis 3:1 umkristallisiert. Eine zweite Kristallisation im gleichen Gemisch lieferte **133** als weiße Kristalle. Ausbeute: 0,43 g (32%). HPLC (%): 89,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 878 (6) [M^+], 801 (30) [$M^+ - 77$], 722 (50) [$M^+ - 156$], 706 (11) [$M^+ - 172$], 585 (5) [$M^+ - 293$], 449 (7) [$M^+ - 429$], 135 (100) [$M^+ - 743$], 107 (8) [$M^+ - 771$], 93 (18) [$M^+ - 785$], 79 (17) [$M^+ - 799$], 71 (10) [$M^+ - 807$], 43 (49) [$M^+ - 835$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,05 (d, 12 H, $J = 6,7$ Hz), 1,61 – 1,71 (m, 12 H), 1,81 – 1,96 (m, 22 H), 1,98 – 2,05 (m, 2 H), 4,14 – 4,24 (m, 4 H), 4,27 (d, 4 H, $J = 10,2$ Hz), 6,99 (s, 2 H), 7,23 (s, 2 H), 7,66 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz), 7,84 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 22,6, 22,6, 25,3, 28,9, 33,8, 37,0, 37,5, 38,3, 40,1, 66,1, 106,5, 124,9, 127,0, 127,4, 127,6, 131,3, 133,0, 134,5, 140,3, 157,9. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{O}_2$: 878,32730; gefunden: 878,32555. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{O}_2$: C 70,90, H 7,32; gemessen: C 71,50, H 7,30.

7.5.68. 2,13-Di(1-adamantyl)-3,12-di-*iso*-pentyloxy-[5]helicen (134)^[75]

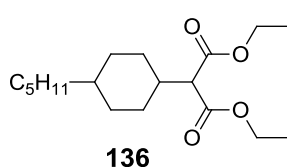
Unter N₂-Atmosphäre wurden 3,92 g LiHMDS (22,7 mmol) in 25 mL THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2,8 mL DMPU (22,9 mmol) und unter Rühren auf eine Temperatur von 0 °C gebracht. Nun wurden 2,00 g **133** (2,3 mmol) in 35 mL THF gelöst und sehr langsam zur Reaktionsmischung hinzugetropft. Nach beendeter Zugabe rührte die Reaktionsmischung für 3 h bei 0 °C. Nach dieser Zeit wurde die orangefarbene Reaktionsmischung auf 100 mL Eiswasser geschüttet und mit 150 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Der Feststoffrückstand wurde in Toluol aufgenommen und grob säulenchromatographisch aufgereinigt. Die Produktfraktionen wurden eingeeengt. Der hellgelbliche Rückstand wurde in einem Heptan/Ethanol-Gemisch (Verhältnis 9:1) umkristallisiert. Es konnten 0,41 g (24%) **134** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 94,5. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 718 (69) [M⁺], 135 (100) [M⁺-583], 107 (11) [M⁺-611], 92 (16) [M⁺-626], 83 (22) [M⁺-635], 67 (6) [M⁺-651], 49 (25) [M⁺-669]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,05 (d, 12 H, *J* = 6,7 Hz), 1,64 – 1,71 (m, 12 H), 1,86 (q, 4 H, *J* = 6,6 Hz), 1,90 – 2,10 (m, 20 H), 4,12 – 4,30 (m, 4 H), 7,26 (s, 2 H), 7,73 (s, 2 H), 7,79 (s, 4 H), 8,35 (s, 2 H). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 22,6, 25,3, 29,1, 37,1, 37,6, 38,2, 40,1, 66,2, 107,4, 125,6, 125,9, 125,9, 126,0, 126,8, 127,1, 131,0, 132,1, 137,4, 157,0. HRMS *m/z* berechnet für C₅₂H₆₄Br₂O₂: 718,47498; gefunden: 718,47430.

7.5.69. 3,3'-Methylenedioxy-4,4'-biphenanthryl (35a)^[99]

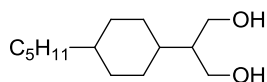
Unter N₂-Atmosphäre wurden **35** (1,50 g, 3,9 mmol), 3,22 g K₂CO₃ (23,3 mmol) und 3,12 g Diiodmethan (11,6 mmol) in 50 mL Aceton zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf RT abkühlen und goss diese auf 100 mL Wasser. Die Produktbestandteile wurden mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels

am Rotationsverdampfer blieb ein sandfarbener Feststoff zurück. Der Rückstand wurde danach säulenchromatographisch mittels Toluol aufgereinigt. Hierzu löste man den Rückstand in Toluol und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **35a** zu eluieren. Nach Umkristallisation in 2-Propanol konnten 0,50 g (32%) **35a** als farblose Nadeln erhalten werden. HPLC (%): 99,8. GC-MS (EI): m/z (%) = 398 (100) [M^+], 370 (46) [M^+-28], 351 (23) [M^+-47], 337 (20) [M^+-61], 326 (10) [M^+-72], 184 (12) [M^+-214], 175 (19) [M^+-223], 168 (20) [M^+-230], 155 (6) [M^+-243]. $[\alpha]_D^{20} = 1610$ ($c = 0,21$, CH_2Cl_2 , $ee = 100\%$). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5,79 (s, 2 H), 6,44 (ddd, 2 H, $J = 8,5, 6,9, 1,5$ Hz), 6,59 – 6,70 (m, 2 H), 6,98 (ddd, 2 H, $J = 7,9, 6,9, 1,1$), 7,38 (dd, 2 H, $J = 8,0, 1,4$ Hz), 7,45 (d, 2 H, $J = 8,7$ Hz), 7,66 (dd, 4 H, $J = 10,1, 8,6$ Hz), 8,02 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 101,9, 120,6, 124,1, 125,9, 126,1, 126,4, 126,7, 127,3, 129,5, 129,6, 130,3, 130,4, 131,4, 132,5, 150,9. HRMS m/z berechnet für $C_{29}H_{18}O_2$: 398,13068; gefunden: 398,13000. **Anal.** berechnet (%) für $C_{29}H_{18}O_2$: C 87,42, H 4,55; gemessen: C 87,30, H 4,30.

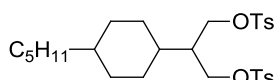
7.5.70. 2-(4-Pentyl-cyclohexyl)-malonsäurediethylester (**136**)^[138]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 486 mL Natriumethylat (1,3 mol, 20% in Ethanol) in 180 mL Ethanol vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf Siedetemperatur erhitzt, anschließend erfolgte über einen Tropftrichter die Zugabe von 198 mL Diethylmalonat (1,3 mol) und 150 g (0,64 mol) 1-Bromo-4-pentyl-cyclohexan (**135**). Die Reaktionsmischung refluxierte über Nacht. Nach Abkühlen auf RT saugte man die Feststoffbestandteile ab und engte das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockene ein. Der Rückstand wurde mit 750 mL Wasser versetzt und mit 750 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 250 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (1 x 250 mL) gewaschen, über $NaSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch eine fraktionierte Vakuumdestillation ($p = 1$ mbar, $T = 157$ °C) konnten 70,00 g (35%) **136** als farbloses Öl erhalten werden. GC (%): 98,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 313 (2) [$(M+H)^+$], 267 (3) [M^+-45], 221 (4) [M^+-91], 160 (100) [M^+-152], 133 (30) [M^+-179], 115 (9) [M^+-197], 88 (10) [M^+-224]. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0,87 (t, 3 H, $J = 7,0$ Hz), 0,92 – 0,97 (m, 2 H), 1,03 – 1,31 (m, 17 H), 1,72 – 1,76 (m, 4 H), 1,99 – 2,07 (m, 1H), 3,11 (d, 1 H, $J = 9,0$ Hz), 4,18 (q, 4 H, $J = 7,1$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14,0, 14,1, 22,7, 26,6, 30,7, 32,2, 32,77, 37,2, 37,3, 38,1, 58,4, 61,1, 168,8. HRMS m/z berechnet für $C_{18}H_{32}O_4$: 312,23006; gefunden: 312,22952.

7.5.71. 2-(4-Pentyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol (137)^[139]**137**

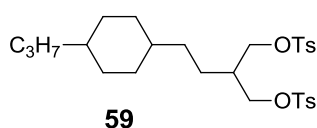
Unter N₂-Atmosphäre wurden 10,44 g LiAlH₄ (275,1 mmol) in 100 mL Toluol eingetragen. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 100 mL THF. Die graue Suspension wurde auf Siedetemperatur erwärmt. Gleichzeitig wurde **136** (67,20 g, 211,6 mmol) in 100 mL THF gelöst. Diese Lösung tropfte man nun langsam zur Reaktionssuspension. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 1 h refluxiert, ehe man diese auf RT abkühlen ließ. Daraufhin hydrolysierte man vorsichtig mit 20% wässriger THF-Lösung bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde eine warme Lösung aus 78,73 g Na₂CO₃ · 10 H₂O (275,1 mmol) und 35 mL Wasser in die Reaktionsmischung eingerührt. Nach 30 minütiger Rührzeit konnten die anorganischen Bestandteile abgesaugt werden. Es wurde mit MTB-Ether nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt und in der dreifachen Menge Heptan gelöst. Die warme Lösung ließ man zunächst auf RT und nachfolgend auf –20 °C abkühlen. Die entstandenen weißen Kristalle wurden abgesaugt und im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet. Es konnten 42,30 g (87%) **137** erhalten werden. GC (%): 99,0. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 229 (1) [(M+H)⁺], 210 (4) [M⁺-18], 192 (21) [M⁺-36], 180 (27) [M⁺-48], 169 (33) [M⁺-59], 152 (59) [M⁺-76], 137 (14) [M⁺-91], 121 (52) [M⁺-107], 109 (48) [M⁺-119], 96 (85) [M⁺-132], 81 (100) [M⁺-147], 67 (70) [M⁺-161], 55 (64) [M⁺-173], 41 (40) [M⁺-187]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,82 – 0,91 (m, 5 H), 0,97 – 1,40 (m, 12 H), 1,52 – 1,59 (m, 1 H), 1,73 – 1,77 (m, 4 H), 2,48 (t, 2 H, *J* = 4,78 Hz), 3,77 – 3,88 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,1, 22,7, 26,6, 30,5, 32,2, 33,4, 36,6, 37,3, 37,6, 47,2, 65,3. HRMS *m/z* berechnet für C₁₄H₂₈O₂: 228,20893; gefunden: 228,20750. **Anal.** berechnet (%) für C₁₄H₂₈O₂: C 73,63, H 12,36; gemessen: C 73,80, H 12,60.

7.5.72. 2-(4-Pentyl-cyclohexyl)-propan-1,3-diol-ditosylat (58)^[140]**58**

Unter N₂-Atmosphäre wurden **137** (40,00 g, 175,2 mmol) in 150 mL CH₂Cl₂ gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 0,43 g DMAP (3,5 mmol) und 35 mL Pyridin. Die Reaktionslösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 83,48 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (437,9 mmol), welches zuvor in 250 mL CH₂Cl₂ gelöst wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und rührte über Nacht bei dieser Temperatur. Die

Reaktionsmischung wurde auf 750 mL Wasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Den zurückbleibenden Feststoff löste man in 200 mL Chlorbutan. Diese Lösung wurde auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Zunächst wurde mit dem gleichen Laufmittel das überschüssige *p*-Toluolsulfonsäurechlorid abgetrennt. Anschließend ersetzte man Chlorbutan durch das polarere CH₂Cl₂, um **58** von der Säule zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und lieferten nach Abdestillieren des Lösungsmittels 55,00 g (57%) **58** als farbloses zähflüssiges Öl. HPLC (%): 97,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 536 (11) [M⁺], 365 (11) [M⁺-171], 323 (4) [M⁺-213], 213 (79) [M⁺-323], 192 (82) [M⁺-344], 173 (11) [M⁺-363], 155 (65) [M⁺-381], 137 (21) [M⁺-399], 109 (29) [M⁺-427], 91 (100) [M⁺-445], 81 (52) [M⁺-455], 67 (37) [M⁺-469], 55 (24) [M⁺-481], 41 (12) [M⁺-495]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,71 – 1,35 (m, 18 H), 1,51 – 1,78 (m, 6 H), 2,46 (s, 6 H), 3,95 (dd, 2 H, *J* = 10,0, 6,5 Hz), 4,07 (dd, 2 H, *J* = 9,9, 4,6 Hz), 7,35 (d, 4 H, *J* = 8,1 Hz), 7,74 (d, 4 H, *J* = 8,3 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,1, 21,7, 22,7, 26,5, 30,0, 32,1, 32,9, 35,7, 37,1, 37,3, 43,0, 67,6, 127,9, 129,9, 132,6, 145,0. HRMS *m/z* berechnet für C₂₈H₄₀O₆S₂: 536,226634; gefunden: 536,22551. **Anal.** berechnet (%) für C₂₈H₄₀O₆S₂: C 62,66, H 7,51; gemessen: C 62,90, H 7,90.

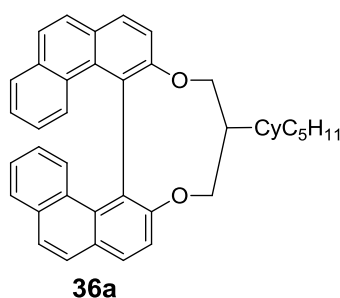
7.5.73. 2-[2-(4-Propyl-cyclohexyl)-ethyl]-propan-1,3-diol-ditosylat (**59**)^[140]



Unter N₂-Atmosphäre wurde **138** (20,00 g, 87,2 mmol) in 200 mL CH₂Cl₂ gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 0,21 g DMAP (1,7 mmol) und 18 mL Pyridin. Die Reaktionslösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 41,57 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (218,1 mmol), welches zuvor in 200 mL CH₂Cl₂ gelöst wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und rührte über Nacht bei dieser Temperatur. Die Reaktionsmischung wurde auf 400 mL Wasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Den zurückbleibenden Feststoff löste man in 200 mL Chlorbutan. Diese Lösung wurde auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Zunächst wurde mit dem gleichen Laufmittel das überschüssige *p*-Toluolsulfonsäurechlorid abgetrennt. Anschließend ersetzte man Chlorbutan durch das polarere CH₂Cl₂, um **59** von der Säule zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein farbloses Öl zurück. Die Umkristallisation in einem Heptan/Ethylacetat-Gemisch (Verhältnis 10:1) lieferte 25,8 g (54%) **59** als weißen Feststoff. HPLC (%): 98,6. GC-MS (EI):

m/z (%) = 536 (8) [M^+], 364 (8) [M^+-172], 213 (7) [M^+-323], 192 (83) [M^+-344], 177 (21) [M^+-359], 149 (100) [M^+-387], 123 (15) [M^+-413], 109 (23) [M^+-427], 91 (58) [M^+-445], 81 (20) [M^+-455], 67 (18) [M^+-469], 55 (15) [M^+-481]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,68 – 1,02 (m, 10 H), 1,03 – 1,34 (m, 6 H), 1,52 – 1,73 (m, 5 H), 1,90 (ddt, 1 H, J = 8,5, 6,5, 3,2 Hz), 2,46 (s, 6 H), 3,84 – 4,02 (m, 4 H), 7,35 (d, 4 H, J = 8,1 Hz), 7,71 – 7,77 (m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 21,7, 24,3, 33,0, 33,1, 33,9, 37,4, 37,7, 38,3, 39,7, 68,8, 127,9, 129,9, 132,5, 145,0. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{S}_2$: 536,22663; gefunden: 536,22613. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{S}_2$: C 62,66, H 7,51; gemessen: C 62,90, H 8,00.

7.5.74. 11-(4-Pentylcyclohexyl)-11,12-dihydro-10H-diphenanthro[3,4-f:4',3'-h][1,5]-dioxonin (36a)^[141]

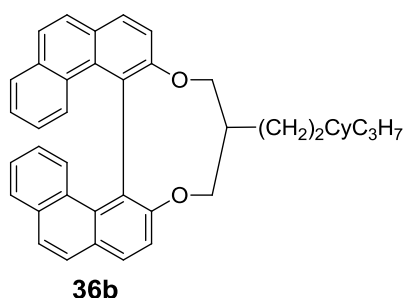


Unter N_2 -Atmosphäre wurden **35** (1,00 g, 2,6 mmol) und 0,39 g K_2CO_3 (2,8 mmol) in 30 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde **58** (1,71 g, 3,1 mmol) in 20 mL DMF gelöst. Diese farblose Lösung ließ man nun langsam zur orange-gefärbten Reaktionsmischung hinzutropfen. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die

Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der beigefarbene Rückstand wurde in wenig Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **36a** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden eingeeengt. Die nachfolgende Umkristallisation in einem Ethanol/Toluol-Gemisch (Verhältnis 2:1) lieferte 0,75 g (49%) **36a** als weißen Feststoff. HPLC (%): 97,3. GC-MS (EI): m/z (%) = 578 (100) [M^+], 386 (123) [M^+-192], 369 (5) [M^+-209], 339 (5) [M^+-239], 193 (4) [M^+-385], 55 (4) [M^+-523]. $[\alpha]_D^{20}$ = 206 (c = 10,6, CH_2Cl_2 , ee = 98%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,79 – 1,32 (m, 13 H), 1,54 – 1,77 (m, 4 H), 2,20 – 2,26 (m, 1 H), 4,03 – 4,14 (m, 2 H), 4,64 – 4,75 (m, 2 H), 6,61 (dddd, 2 H, J = 8,6, 7,0, 5,8, 1,5 Hz), 6,99 (dd, 2 H, J = 8,7, 4,2 Hz), 7,05 – 7,12 (m, 2 H), 7,47 – 7,57 (m, 5 H), 7,68 – 7,76 (m, 3 H), 8,05 (dd, 2 H, J = 8,6, 6,8 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,1, 22,7, 26,6, 29,8, 30,2, 32,2, 33,3, 33,4, 37,2, 37,6, 38,0, 43,0, 73,0, 78,7, 116,9, 120,8, 125,1, 125,1, 125,8, 125,8, 125,9, 125,9, 126,2, 126,3, 127,0, 127,1, 128,0, 128,0, 128,2,

128,6, 129,9, 129,9, 130,3, 130,4, 130,4, 130,5, 130,5, 133,1, 133,2, 154,2, 157,6. HRMS m/z berechnet für $C_{28}H_{40}O_6S_2$: 578,31848; gefunden: 578,31703. **Anal.** berechnet (%) für $C_{28}H_{40}O_6S_2$: C 87,16, H 7,31; gemessen: C 86,40, H 7,31.

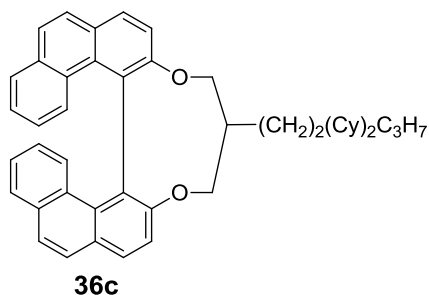
7.5.75. 11-(2-(4-Propylcyclohexyl)ethyl)-11,12-dihydro-10H-diphenanthro[3,4-f:4',3'-h]-[1,5]dioxonin (36b)^[141]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **35** (0,58 g, 1,4 mmol) und 0,22 g K_2CO_3 (1,6 mmol) in 15 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde **59** (0,94 g, 1,7 mmol) in 10 mL DMF gelöst. Diese farblose Lösung ließ man nun langsam zur gelben Reaktionsmischung hinzutropfen. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt.

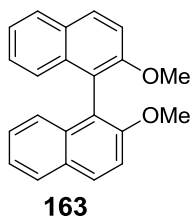
Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über $NaSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **36b** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in einem Heptan/Ethylacetat-Gemisch (Verhältnis 5:1) lieferte 0,35 g (41%) **36b** als weißen Feststoff. HPLC (%): 97,3. GC-MS (EI): m/z (%) = 578 (100) [M^+], 386 (24) [$M^+ - 192$], 351 (7) [$M^+ - 227$], 326 (5) [$M^+ - 252$]. $[\alpha]_D^{20} = 213$ ($c = 1,93$, CH_2Cl_2 , $ee = 98\%$). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0,73 – 0,93 (m, 8 H), 1,03 – 1,35 (m, 8 H), 1,57 – 1,82 (m, 5 H), 2,18 – 2,35 (m, 1 H), 3,79 (t, 1 H, $J = 12$ Hz), 4,04 (dd, 1 H, $J = 11,3, 9,2$ Hz), 4,54 (dt, 1 H, $J = 11,2, 1,8$ Hz), 4,71 (ddd, 1 H, $J = 12,2, 4,6, 1,7$ Hz), 6,63 (m, 2 H), 6,98 – 7,14 (m, 4 H), 7,48 – 7,59 (m, 5 H), 7,73 (dd, 3 H, $J = 8,7, 5,1$ Hz), 8,06 (dd, 2 H, $J = 8,6, 1,2$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14,1, 14,4, 20,0, 22,7, 25,2, 29,0, 31,9, 33,2, 34,8, 37,5, 38,1, 38,8, 39,7, 74,9, 79,9, 117,1, 120,7, 125,2, 125,2, 125,8, 125,8, 126,2, 126,3, 127,1, 127,1, 128,0, 128,0, 128,3, 128,6, 129,9, 129,9, 130,0, 130,3, 130,4, 130,5, 130,5, 130,5, 133,1, 133,2, 154,2, 157,5. HRMS m/z berechnet für $C_{42}H_{42}O_2$: 578,31848; gefunden: 578,31786. **Anal.** berechnet (%) für $C_{42}H_{42}O_2$: C 87,16, H 7,31; gemessen: C 86,60, H 7,40.

7.5.76. 11-(2-(4'-Propyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-yl)ethyl)-11,12-dihydro-10H-diphenanthro[3,4-f:4',3'-h][1,5]dioxonin (36c)^[141]

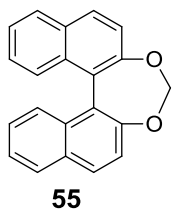


Unter N₂-Atmosphäre wurden **35** (0,38 g, 1,0 mmol) und 0,15 g K₂CO₃ (1,1 mmol) in 15 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde **60** (0,73 g, 1,2 mmol) in 10 mL DMF gelöst. Diese farblose Lösung ließ man nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzutropfen. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt.

Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **36c** zu eluieren. Das Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte 0,42 g (64%) **36c** als weißen Feststoff. HPLC (%): 98,8. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 660 (100) [M⁺], 386 (28) [M⁺-274], 351 (10) [M⁺-309], 339 (5) [M⁺-321], 192 (5) [M⁺-468]. $[\alpha]_D^{20} = 129$ (c = 1,46, CH₂Cl₂, ee = 100%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,76 – 1,35 (m, < 22 H), 1,61 – 1,79 (m, 9 H), 2,27 (ddt, 1 H, *J* = 11,9, 8,7, 4,9 Hz), 3,79 (t, 1 H, *J* = 12,0 Hz), 4,04 (dd, 1 H, *J* = 11,3, 9,2 Hz), 4,53 (dt, 1 H, *J* = 11,3, 1,8 Hz), 4,71 (ddd, 1 H, *J* = 12,2, 4,7, 1,7 Hz), 6,63 (m, 2 H), 6,98 – 7,14 (m, 4 H), 7,48 – 7,59 (m, 5 H), 7,73 (dd, 3 H, *J* = 8,7, 5,2 Hz), 8,06 (dd, 2 H, *J* = 8,5, 1,1 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 25,2, 30,0, 30,1, 33,4, 33,6, 34,8, 37,6, 38,8, 39,8, 43,4, 74,9, 79,9, 117,1, 120,7, 125,2, 125,2, 125,8, 125,8, 126,2, 126,3, 127,1, 127,1, 128,0, 128,0, 128,2, 128,6, 129,9, 129,9, 130,0, 130,3, 130,4, 130,5, 130,5, 130,5, 133,1, 133,2, 154,2, 157,5. HRMS *m/z* berechnet für C₄₈H₅₂O₂: 660,39673; gefunden: 660,39587. **Anal.** berechnet (%) für C₄₈H₅₂O₂: C 87,23, H 7,93; gemessen: C 81,70, H 7,80.

7.5.77. (S)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthalin (163)^[142]

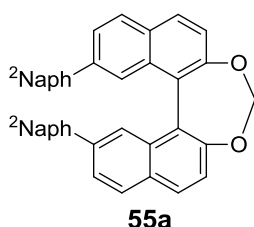
Unter N₂-Atmosphäre wurden 10,00 g S-BINOL (33,9 mmol), 16,40 g K₂CO₃ (118,6 mmol) und 13 mL Iodmethan (208,8 mmol) in 150 mL Aceton zusammengeführt. Die weiße Reaktionssuspension wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 250 mL Wasser geschüttet und kurz gerührt. Anschließend saugte man den Feststoff über eine Nutsche ab. Der weiße Feststoff wurde mit Wasser gewaschen (2 x 50 mL) und im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Die nachfolgende Umkristallisation in Chlorbutan lieferte 8,90 g (82%) **163** als weiße Kristalle. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[143] GC (%): 98,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 314 (100) [M⁺], 268 (49) [M⁺-46], 255 (9) [M⁺-59], 239 (18) [M⁺-75], 226 (9) [M⁺-88]. [α]_D²⁰ = -93 (c = 7,51, CH₂Cl₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,75 (s, 6 H), 7,07 – 7,12 (m, 2 H), 7,20 (ddd, 2 H, *J* = 8,1, 6,7, 1,3 Hz), 7,30 (ddd, 2 H, *J* = 8,1, 6,7, 1,2 Hz), 7,45 (d, 2 H, *J* = 9,1 Hz), 7,85 (dd, 2 H, *J* = 8,3, 0,9 Hz), 7,96 (dd, 2 H, *J* = 9,1, 0,7 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 56,9, 114,2, 119,6, 123,5, 125,2, 126,3, 127,9, 129,2, 129,4, 134,0, 155,0. HRMS *m/z* berechnet für C₂₂H₁₈O₂: 314,13068; gefunden: 314,13017.

7.5.78. (S)-2,2'-Methylenedioxy-1,1'-binaphthyl (55)^[99]

Unter N₂-Atmosphäre wurden 10,00 g S-BINOL (33,9 mmol), 28,10 g K₂CO₃ (203,3 mmol) und 27,22 g Diiodmethan (101,6 mmol) in 150 mL Aceton zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man die gelbe Reaktionsmischung auf RT abkühlen und goss diese auf 300 mL Wasser. Die Produktbestandteile wurden mit 300 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 200 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Hierzu löste man den Rückstand in Toluol und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **55** zu eluieren. Nach Umkristallisation in 2-Propanol/Toluol (Verhältnis 5:1) konnten 8,00 g (79%) **55** als farblose Kristalle erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur

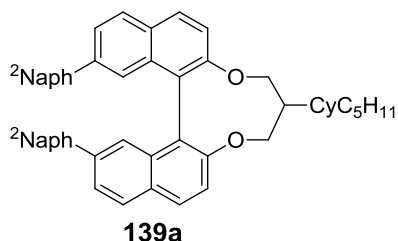
beschriebenen überein.^[144] GC (%): 100. GC-MS (EI): m/z (%) = 298 (100) [M^+], 281 (6) [$M^+ - 17$], 269 (87) [$M^+ - 29$], 253 (22) [$M^+ - 45$], 239 (42) [$M^+ - 59$], 226 (6) [$M^+ - 72$], 213 (6) [$M^+ - 85$], 134 (13) [$M^+ - 164$], 119 (17) [$M^+ - 179$], 106 (5) [$M^+ - 192$]. $[\alpha]_D^{20} = +783$ ($c = 8,15$, CH_2Cl_2). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5,69 (s, 2 H), 7,29 (ddd, 2 H, $J = 8,3, 6,7, 1,3$ Hz), 7,41 – 7,54 (m, 6 H), 7,89 – 8,0 (m, 4 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 103,1, 120,9, 125,0, 126,0, 126,1, 126,9, 128,4, 130,3, 131,8, 132,1. HRMS m/z berechnet für $C_{21}H_{14}O_2$: 298,09938; gefunden: 298,09850.

7.5.79. 2,2'-Methylenedioxy-7,7'-di(2-naphthyl)-1,1'-binaphthyl (**55a**)^[99]



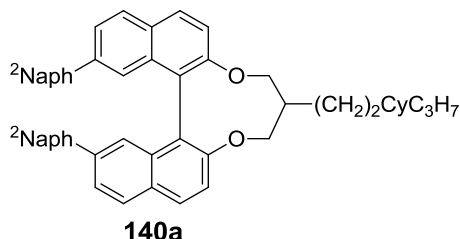
Unter N_2 -Atmosphäre wurden **48a** (1,00 g, 1,9 mmol), 1,54 g K_2CO_3 (11,1 mmol) und 1,49 g Diiodmethan (5,6 mmol) in 50 mL Aceton zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man die gelbe Reaktionsmischung auf RT abkühlen und goss diese auf 100 mL Wasser. Die Produktbestandteile wurden mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL) und über $NaSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein gelber Feststoff zurück. Der Rückstand wurde danach säulenchromatographisch mittels Toluol aufgereinigt. Hierzu löste man den Rückstand in Toluol und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **55a** zu eluieren. Nach Umkristallisation in Heptan/Toluol (Verhältnis 2:1) konnten 0,52 g (50%) **55a** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,3. $[\alpha]_D^{20} = 1325$ ($c = 0,20$, CH_2Cl_2 , $ee = 98\%$). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5,77 (s, 2 H), 7,33 – 7,40 (m, 4 H), 7,48 – 7,54 (m, 4 H), 7,61 – 7,73 (m, 6 H), 7,80 – 7,91 (m, 4 H), 7,98 – 8,11 (m, 6 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 103,3, 121,1, 125,0, 125,5, 125,9, 126,1, 126,3, 126,3, 127,5, 128,1, 128,4, 129,3, 130,2, 131,1, 132,5, 132,5, 133,5, 138,3, 138,8, 151,9. HRMS m/z berechnet für $C_{41}H_{26}O_2$: 550,19328; gefunden: 550,19216. **Anal.** berechnet (%) für $C_{41}H_{26}O_2$: C 89,43, H 4,76; gemessen: C 88,80, H 4,60.

7.5.80. 12,15-Di(naphthalin-2-yl)-5-(4-pentylcyclohexyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho-[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (139a)^[141]



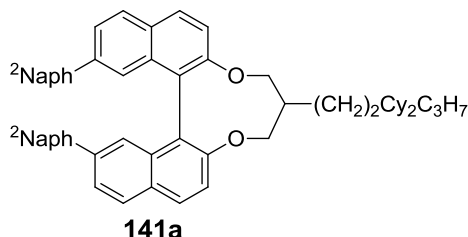
Unter N₂-Atmosphäre wurden **48a** (1,50 g, 2,5 mmol) und 0,38 g K₂CO₃ (2,7 mmol) in 30 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde **58** (1,64 g, 3,0 mmol) in 20 mL DMF gelöst. Diese farblose Lösung ließ man nun langsam zur gelb-gefärbten Reaktionsmischung hinzutropfen. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **139a** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels konnten 1,30 g (70%) **139a** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 97,0. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 730 (100) [M⁺], 538 (33) [M⁺-192], 520 (12) [M⁺-210], 446 (5) [M⁺-284], 81 (5) [M⁺-649], 55 (12) [M⁺-675]. $[\alpha]_D^{20} = 642$ (c = 0,20, CH₂Cl₂, ee = 100%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,80 – 0,89 (m, 5 H), 0,98 – 1,05 (m, 1 H), 1,13 – 1,31 (m, 11 H), 1,58 – 1,60 (m, 1 H), 1,71 – 1,78 (m, 3 H), 4,00 – 4,11 (m, 2 H), 4,60 (d, 1 H, *J* = 10,9 Hz), 4,73 (m, 1 H), 7,14 – 7,26 (m, 2 H), 7,33 – 7,41 (m, 5 H), 7,45 – 7,48 (m, 2 H), 7,56 – 7,58 (m, 1 H), 7,64 – 7,78 (m, 11 H), 7,97 – 8,00 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,1, 22,7, 26,6, 29,8, 30,2, 32,2, 33,3, 33,4, 37,3, 37,6, 38,0, 44,3, 72,4, 116,8, 121,0, 123,6, 124,2, 124,3, 124,7, 124,9, 125,8, 126,1, 126,2, 127,5, 128,1, 128,2, 128,9, 129,1, 129,3, 129,5, 129,8, 129,9, 132,4, 133,4, 133,5, 133,9, 138,9, 138,9, 139,1, 139,2, 154,2, 157,5. HRMS *m/z* berechnet für C₅₄H₅₀O₂: 730,38108; gefunden: 730,38097. **Anal.** berechnet (%) für C₅₄H₅₀O₂: C 88,73, H 6,89; gemessen: C 88,60, H 6,89.

7.5.81. 12,15-Di(naphthalin-2-yl)-5-(2-(4-propylcyclohexyl)ethyl)-5,6-dihydro-4H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (140a)^[141]

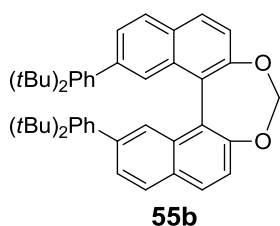


Unter N₂-Atmosphäre wurden **48a** (1,00 g, 1,8 mmol) und 0,28 g K₂CO₃ (2,0 mmol) in 20 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde **59** (1,18 g, 2,2 mmol) in 10 mL DMF gelöst. Diese farblose Lösung konnte nun zur gelb-gefärbten Reaktionsmischung hinzugetropft werden. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der weiß-gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **140a** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in einem Heptan/Ethylacetat-Gemisch (Verhältnis 4:1) konnten 0,63 g (47%) **140a** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,0. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 730 (79) [M⁺], 538 (16) [M⁺-192], 521 (5) [M⁺-209], 281 (13) [M⁺-449], 246 (8) [M⁺-484], 207 (100) [M⁺-523], 190 (5) [M⁺-540], 132 (5) [M⁺-598], 90 (6) [M⁺-640], 68 (10) [M⁺-662], 44 (9) [M⁺-686]. [α]_D²⁰ = 640 (c = 4,41, CH₂Cl₂, ee = 95%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,71 – 1,37 (m, < 17 H), 1,58 – 1,81 (m, 4 H), 2,26 (hept, 1 H, *J* = 6,2 Hz), 3,77 (t, 1 H, *J* = 11,9 Hz), 4,04 (dd, 1 H, *J* = 11,1, 8,7 Hz), 4,49 (dt, 1 H, *J* = 11,1, 1,6 Hz), 4,71 (ddd, 1 H, *J* = 12,1, 4,8, 1,4 Hz), 7,32 – 7,43 (m, 5 H), 7,47 (ddd, 2 H, *J* = 8,5, 4,3, 1,7 Hz), 7,58 (d, 1 H, *J* = 8,9 Hz), 7,63 – 7,72 (m, 8 H), 7,74 – 7,80 (m, 4 H), 7,99 (dd, 4 H, *J* = 8,6, 2,6 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 25,5, 33,2, 34,8, 37,5, 38,0, 39,7, 40,0, 74,2, 78,5, 116,9, 120,8, 123,1, 123,5, 124,2, 124,3, 124,6, 124,8, 125,7, 125,8, 126,0, 126,2, 126,2, 127,5, 128,1, 128,2, 128,9, 129,3, 129,5, 129,8, 129,8, 132,4, 133,4, 133,4, 133,8, 133,8, 139,0, 139,2, 154,1, 157,4. HRMS *m/z* berechnet für C₅₄H₅₀O₂: 730,38108; gefunden: 730,38073. **Anal.** berechnet (%) für C₅₄H₅₀O₂: C 88,73, H 6,89; gemessen: C 88,30, H 6,50.

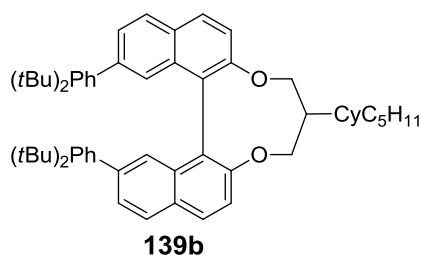
7.5.82. 12,15-Di(naphthalin-2-yl)-5-(2-(4'-propyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-yl)ethyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (141a)^[141]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **48a** (0,48 g, 0,9 mmol) und 0,13 g K₂CO₃ (1,0 mmol) in 20 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde **60** (0,65 g, 1,0 mmol) in 10 mL DMF gelöst. Diese farblose Lösung konnte nun zur gelb-gefärbten Reaktionsmischung hinzuge tropft werden. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der gelbliche Feststoffrückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **141a** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in einem 2-Propanol/Toluol-Gemisch (Verhältnis 1:1) konnten 0,35 g (50%) **141a** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 100,0. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 812 (100) [M⁺], 538 (30) [M⁺-274], 520 (35) [M⁺-292], 406 (5) [M⁺-406], 355 (5) [M⁺-457], 260 (6) [M⁺-552], 241 (5) [M⁺-571], 149 (5) [M⁺-663], 95 (6) [M⁺-717], 81 (7) [M⁺-731], 69 (12) [M⁺-743], 55 (12) [M⁺-757], 41 (6) [M⁺-771]. [α]_D²⁰ = 606 (c = 3,89, CH₂Cl₂, ee = 100%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,74 – 1,81 (m, < 31 H), 2,18 – 2,32 (m, 1 H), 3,77 (t, 1 H, *J* = 11,9 Hz), 4,04 (dd, 1 H, *J* = 11,2, 8,7 Hz), 4,48 (dt, 1 H, *J* = 11,2, 1,6 Hz), 4,61 – 4,81 (m, 1 H), 7,31 – 7,42 (m, 5 H), 7,47 (ddd, 2 H, *J* = 8,5, 3,2, 1,8 Hz), 7,58 (d, 1 H, *J* = 9,0 Hz), 7,61 – 7,83 (m 12 H), 7,99 (dd, 4 H, *J* = 8,5, 2,2 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,4, 20,1, 25,6, 30,0, 30,1, 33,5, 33,7, 34,8, 37,7, 38,2, 39,9, 40,1, 43,5, 43,5, 74,3, 78,6, 116,9, 120,9, 123,2, 123,6, 124,2, 124,3, 124,7, 124,8, 125,7, 125,8, 125,8, 126,1, 126,2, 127,5, 128,1, 128,2, 128,9, 129,3, 129,5, 129,8, 129,9, 132,4, 133,4, 133,5, 133,9, 138,9, 138,9, 139,1, 139,2, 154,2, 157,4. HRMS *m/z* berechnet für C₆₀H₅₀O₂: 812,45933; gefunden: 812,45934. **Anal.** berechnet (%) für C₆₀H₅₀O₂: C 88,63, H 7,44; gemessen: C 88,70, H 7,50.

7.5.83. 7,7'-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-2,2'-methylenedioxy-1,1'-binaphthalin (55b**)**^[99]


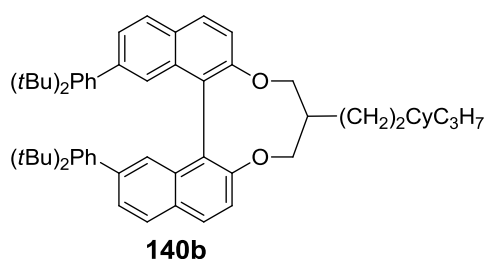
Unter N₂-Atmosphäre wurden **48b** (0,86 g, 1,3 mmol), 1,05 g K₂CO₃ (7,6 mmol) und 1,01 g Diiodmethan (3,8 mmol) in 50 mL Aceton zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man die gelbe Reaktionsmischung auf RT abkühlen und schüttete diese auf 100 mL Wasser. Die Produktbestandteile wurden mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Hierzu löste man den gelben Rückstand in Toluol und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **55b** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Aceton konnten 0,50 g (58%) **55b** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,2. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 674 (100) [M⁺], 646 (22) [M⁺-28], 457 (5) [M⁺-217], 322 (13) [M⁺-352], 308 (6) [M⁺-366], 287 (5) [M⁺-387], 259 (6) [M⁺-415], 231 (8) [M⁺-443], 57 (99) [M⁺-617]. $[\alpha]_D^{20} = 937$ (c = 5,22, CH₂Cl₂, ee = 94%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,11 (s, 36 H), 5,74 (s, 2 H), 7,20 – 7,24 (m, 6 H), 7,45 (d, 2 H, *J* = 8,7 Hz), 7,76 (dd, 2 H, *J* = 8,5, 1,8 Hz), 7,90 (d, 2 H, *J* = 1,7 Hz), 7,98 (dd, 4 H, *J* = 11,7, 8,6 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 31,3, 34,8, 103,2, 120,7, 121,4, 121,6, 125,0, 125,3, 126,3, 128,6, 129,8, 130,8, 132,4, 139,7, 139,9, 150,9, 151,6. HRMS *m/z* berechnet für C₄₉H₅₄O₂: 674,41238; gefunden: 674,41119. **Anal.** berechnet (%) für C₄₉H₅₄O₂: C 87,20, H 8,06; gemessen: C 87,10, H 8,00.

7.5.84. 12,15-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-pentylcyclohexyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (139b**)**^[141]


Unter N₂-Atmosphäre wurden **48b** (0,82 g, 1,2 mmol) und 0,18 g K₂CO₃ (1,3 mmol) in 30 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **58** (0,79 g, 3,0 mmol) in 10 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzuge tropft. Nach vollständiger

Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **139b** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 0,60 g (58%) **139b** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 854 (16) [*M*⁺], 662 (5) [*M*⁺-192], 259 (5) [*M*⁺-595], 207 (11) [*M*⁺-643], 109 (7) [*M*⁺-745], 95 (14) [*M*⁺-759], 57 (100) [*M*⁺-797], 44 (41) [*M*⁺-810]. [α]_D²⁰ = 375 (c = 5,22, CH₂Cl₂, ee = 94%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,73 – 1,34 (m, < 52 H), 1,54 – 1,64 (m, 1 H), 1,67 – 1,82 (m, 4 H), 2,13 – 2,27 (m, 1 H), 3,93 – 4,16 (m, 2 H), 4,54 – 4,62 (m, 1 H), 4,66 – 4,74 (m, 1 H), 7,15 (d, 4 H, *J* = 1,8 Hz), 7,23 (t, 2 H, *J* = 1,8 Hz), 7,34 (d, 1 H, *J* = 8,8 Hz), 7,51 (d, 1 H, *J* = 8,9 Hz), 7,55 – 7,65 (m, 4 H), 7,85 – 7,96 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,1, 22,7, 26,6, 29,7, 30,1, 31,3, 32,2, 33,3, 33,4, 34,7, 37,3, 37,6, 38,0, 44,5, 72,2, 116,6, 120,7, 121,2, 121,8, 121,9, 123,1, 123,6, 124,1, 124,1, 125,0, 125,2, 128,2, 128,3, 129,0, 129,2, 129,4, 129,6, 133,3, 133,8, 140,0, 140,2, 140,6, 140,7, 150,7, 150,7, 154,0, 157,2. HRMS *m/z* berechnet für C₆₂H₇₈O₂: 854,60018; gefunden: 854,60003. **Anal.** berechnet (%) für C₆₂H₇₈O₂: C 87,07, H 9,19; gemessen: C 86,90, H 9,10.

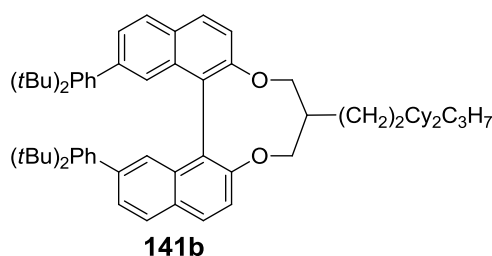
7.5.85. 12,15-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(2-(4-propylcyclohexyl)ethyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (140b)^[141]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **48b** (1,00 g, 1,5 mmol) und 0,23 g K₂CO₃ (1,7 mmol) in 15 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **59** (0,97 g, 1,8 mmol) in 15 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzugegotropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 150 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 50 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄

getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **140b** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 0,64 g (49%) **140b** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 97,8. GC-MS (EI): m/z (%) = 854 (100) [M^+], 662 (18) [$M^+ - 192$], 644 (21) [$M^+ - 210$], 109 (5) [$M^+ - 745$], 95 (8) [$M^+ - 759$], 81 (8) [$M^+ - 773$], 69 (8) [$M^+ - 785$], 57 (89) [$M^+ - 797$], 41 (15) [$M^+ - 813$]. $[\alpha]_D^{20} = 397$ ($c = 6,44$, CH_2Cl_2 , $ee = 94\%$). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,78 – 0,92 (m, 7 H), 1,03 – 1,36 (m, 46 H), 1,62 – 1,78 (m, 4 H), 2,26 (hept, 1 H, $J = 6,1$ Hz), 3,76 (t, 1 H, $J = 11,9$ Hz), 4,02 (dd, 1 H, $J = 11,1$, 8,6 Hz), 4,40 – 4,54 (m, 1 H), 4,69 (ddd, 1 H, $J = 12,1$, 4,9, 1,5 Hz), 7,15 (t, 4 H, $J = 1,9$ Hz), 7,22 – 7,24 (m, 2 H), 7,34 (d, 1 H, $J = 8,8$ Hz), 7,52 (d, 1 H, $J = 8,9$ Hz), 7,56 – 7,65 (m, 4 H), 7,91 (ddd, 4 H, $J = 8,7$, 7,2, 2,3 Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 25,7, 31,3, 33,2, 34,7, 34,8, 37,5, 38,1, 39,8, 40,3, 74,2, 78,3, 116,7, 120,6, 121,2, 121,8, 121,9, 123,2, 123,7, 124,2, 124,2, 125,0, 125,2, 128,3, 128,3, 129,0, 129,3, 129,4, 129,6, 133,3, 133,8, 140,0, 140,2, 140,6, 140,7, 150,7, 154,0, 157,1. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{O}_2$: 854,60018; gefunden: 854,60094. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{O}_2$: C 87,07, H 9,19; gemessen: C 86,80, H 9,60.

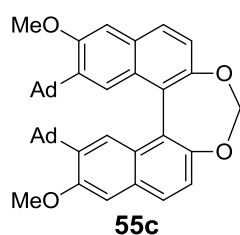
7.5.86. 12,15-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(2-(4'-propyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-yl)ethyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (141b**)^[141]**



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **48b** (1,00 g, 1,5 mmol) und 0,23 g K_2CO_3 (1,7 mmol) in 15 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **60** (1,10 g, 1,8 mmol) in 15 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzugegot. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 150 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 50 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab

diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **141b** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in einem Ethanol/Toluol-Gemisch (Verhältnis 8:2) konnten 0,75 g (53%) **141b** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,3. GC-MS (EI): m/z (%) = 936 (100) [M^+], 662 (22) [$M^+ - 274$], 644 (26) [$M^+ - 292$], 149 (7) [$M^+ - 787$], 109 (5) [$M^+ - 827$], 95 (10) [$M^+ - 841$], 81 (12) [$M^+ - 855$], 69 (20) [$M^+ - 867$], 57 (85) [$M^+ - 879$]. $[\alpha]_D^{20} = 367$ ($c = 6,59$, CH_2Cl_2 , $ee = 94\%$). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,76 – 1,37 (m, 56 H), 1,60 – 1,82 (m, 9 H), 2,25 (hept, 1 H, $J = 6,1$ Hz), 3,76 (t, 1 H, $J = 11,9$ Hz), 4,02 (dd, 1 H, $J = 11,1$, 8,6 Hz), 4,42 – 4,51 (m, 1 H), 4,62 – 4,74 (m, 1 H), 7,15 (t, 4 H, $J = 1,9$ Hz), 7,22 – 7,24 (m, 2 H), 7,34 (d, 1 H, $J = 8,8$ Hz), 7,52 (d, 1 H, $J = 9,0$ Hz), 7,57 – 7,59 (m, 2 H), 7,61 (ddd, 2 H, $J = 8,5$, 4,0, 1,7 Hz), 7,91 (ddd, 4 H, $J = 8,6$, 6,8, 2,2 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 25,7, 30,0, 30,1, 31,3, 33,5, 33,5, 33,7, 34,7, 34,8, 37,7, 38,1, 39,9, 40,3, 43,5, 43,5, 74,2, 78,3, 116,7, 120,6, 121,2, 121,8, 121,9, 123,2, 123,6, 124,1, 124,2, 125,0, 125,2, 128,3, 128,3, 129,0, 129,3, 129,4, 129,6, 133,3, 133,8, 140,0, 140,2, 140,6, 140,7, 150,7, 154,0, 157,1. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{O}_2$: 936,67843; gefunden: 936,67815. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{O}_2$: C 87,12, H 9,46; gemessen: C 87,00, H 9,90.

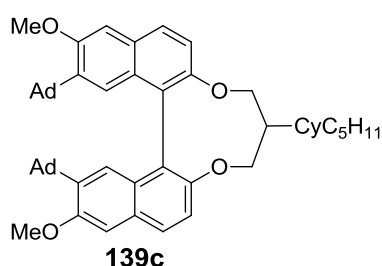
7.5.87. 7,7'-Di(1-adamantyl)-6,6'-dimethoxy-2,2'-methylenedioxy-1,1'-binaphthalin (**55c**)^[99]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **48c** (0,70 g, 1,1 mmol), 0,93 g K_2CO_3 (6,8 mmol) und 0,91 g Diiodmethan (3,4 mmol) in 50 mL Aceton zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man die gelbe Reaktionsmischung auf RT abkühlen und schüttete diese auf 100 mL Wasser. Die Produktbestandteile wurden mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Hierzu löste man den gelben Rückstand im gleichen Laufmittel und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **55c** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 0,50 g (70%) **55c** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 626 (100) [M^+], 598 (15) [$M^+ - 28$], 313 (10) [$M^+ - 313$], 135 (94) [$M^+ - 491$], 107 (16) [$M^+ - 519$], 93 (28) [$M^+ - 533$], 67 (11)

[M⁺-559], 55 (6) [M⁺-571]. $[\alpha]_D^{20} = 607$ ($c = 6,02$, CH₂Cl₂, $ee = 98\%$). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,54 – 1,60 (m, 12 H), 1,77 – 1,81 (m, 6 H), 1,82 – 1,89 (m, 12 H), 3,90 (s, 6 H), 5,55 (s, 2 H), 7,13 (s, 2 H), 7,28 – 7,33 (m, 4 H), 7,73 (d, 2 H, $J = 8,6$ Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27,9, 35,9, 36,5, 53,9, 102,1, 105,7, 119,4, 123,8, 125,5, 126,0, 126,8, 130,3, 138,9, 148,4, 156,0. HRMS m/z berechnet für C₄₃H₄₆O₄: 626,33961; gefunden: 626,33870. **Anal.** berechnet (%) für C₄₃H₄₆O₄: C 82,39, H 7,40; gemessen: C 82,30, H 7,40.

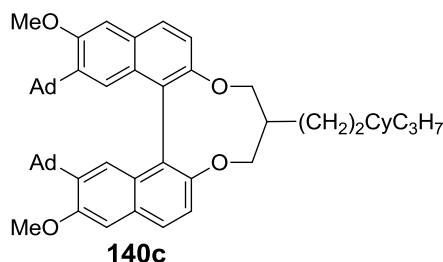
7.5.88. 12,15-Di(1-adamantyl)-11,16-dimethoxy-5-(4-pentylcyclohexyl)-5,6-dihydro-4H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (139c)^[141]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **48c** (0,53 g, 0,9 mmol) und 0,13 g K₂CO₃ (1,0 mmol) in 20 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **58** (0,56 g, 1,0 mmol) in 10 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **139c** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 0,42 g (60%) **139c** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 97,7. GC-MS (EI): m/z (%) = 806 (16) [M⁺], 206 (6) [M⁺-600], 135 (100) [M⁺-671], 93 (26) [M⁺-713], 44 (40) [M⁺-762], 28 (85) [M⁺-778]. $[\alpha]_D^{20} = 240$ ($c = 6,04$, CH₂Cl₂, $ee = 98\%$). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,77 – 1,05 (m, 5 H), 1,09 – 1,34 (m, 8 H), 1,55 – 1,65 (m, 13 H), 1,67 – 1,92 (m, 26 H), 2,10 – 2,20 (m, 1 H), 3,93 (s, 6 H), 4,01 (dd, 1 H, $J = 10,9$, 8,7 Hz), 4,54 (d, 1 H, $J = 11,0$ Hz), 4,65 (ddd, 1 H, $J = 12,1$, 4,9, 1,6 Hz), 7,12 – 7,16 (m, 4 H), 7,27 (d, 1 H, $J = 8,7$ Hz), 7,45 (d, 1 H, $J = 8,9$ Hz), 7,75 (dd, 2 H, $J = 8,8$, 3,9 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,1, 22,7, 26,6, 28,9, 29,7, 30,2, 32,2, 33,3, 33,4, 37,0, 37,3, 37,4, 37,6, 37,9, 40,3, 43,9, 54,9, 72,1, 106,6, 116,0, 120,2, 123,1, 123,4, 124,4, 124,5, 126,8, 127,3, 127,7, 128,3, 129,3, 129,7, 139,8, 140,0, 151,6, 155,3, 156,6, 156,6.

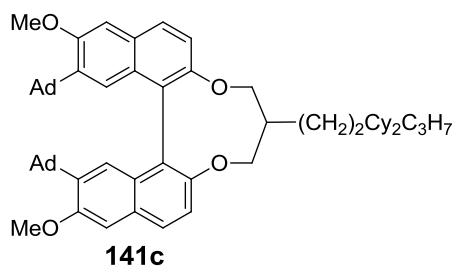
HRMS m/z berechnet für $C_{56}H_{70}O_4$: 806,52741; gefunden: 806,5259. **Anal.** berechnet (%) für $C_{56}H_{70}O_4$: C 83,33, H 8,74; gemessen: C 83,30, H 9,00.

7.5.89. 12,15-Di(1-adamantyl)-11,16-dimethoxy-5-(2-(4-propylcyclohexyl)ethyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (140c)^[141]

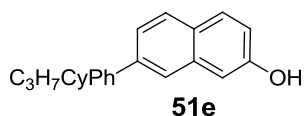


Unter N_2 -Atmosphäre wurden **48c** (0,70 g, 1,1 mmol) und 0,17 g K_2CO_3 (1,2 mmol) in 20 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **59** (0,74 g, 1,4 mmol) in 10 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über $NaSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **140c** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 0,50 g (53%) **140c** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 96,5. GC-MS (EI): m/z (%) = 806 (7) [M^+], 206 (5) [$M^+ - 600$], 135 (100) [$M^+ - 671$], 93 (23) [$M^+ - 713$], 79 (16) [$M^+ - 727$], 44 (45) [$M^+ - 762$]. $[\alpha]_D^{20} = 234$ ($c = 5,88$, CH_2Cl_2 , $ee = 98\%$). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0,78 – 0,91 (m, 7 H), 1,05 – 1,33 (m, 7 H), 1,57 – 1,74 (m, 17 H), 1,77 – 1,91 (m, 20 H), 2,15 – 2,28 (m, 1 H), 3,68 (t, 1 H, $J = 12,0$ Hz), 3,93 (s, 6 H), 3,96 (dd, 1 H, $J = 11,0$, 8,8 Hz), 4,42 (dt, 1 H, $J = 11,1$, 1,7 Hz), 4,65 (ddd, 1 H, $J = 12,2$, 4,8, 1,6 Hz), 7,13 – 7,16 (m, 4 H), 7,27 (d, 1 H, $J = 8,7$ Hz), 7,46 (d, 1 H, $J = 8,9$ Hz), 7,76 (dd, 2 H, $J = 8,8$, 3,5 Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 25,5, 28,9, 33,2, 34,8, 37,0, 37,4, 37,5, 38,1, 39,7, 39,8, 40,3, 54,9, 74,0, 78,7, 106,6, 116,1, 120,1, 123,1, 123,4, 124,4, 124,5, 126,8, 127,3, 127,8, 128,3, 129,4, 129,7, 139,9, 140,0, 151,7, 155,2, 156,6, 156,6. HRMS m/z berechnet für $C_{56}H_{70}O_4$: 806,52741; gefunden: 806,52800. **Anal.** berechnet (%) für $C_{56}H_{70}O_4$: C 83,33, H 8,74; gemessen: C 83,30, H 8,90.

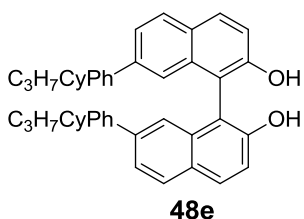
7.5.90. 12,15-Di(1-adamantyl)-11,16-dimethoxy-5-(2-(4'-propyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-yl)ethyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (141c)^[141]



Unter N₂-Atmosphäre wurden **48c** (0,68 g, 1,1 mmol) und 0,17 g K₂CO₃ (1,2 mmol) in 15 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **60** (0,82 g, 1,3 mmol) in 10 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **141c** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 0,54 g (55%) **141c** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 98,9. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 888 (100) [M⁺], 614 (6) [M⁺-274], 444 (5) [M⁺-444], 135 (72) [M⁺-753], 107 (6) [M⁺-781], 93 (10) [M⁺-795], 79 (8) [M⁺-809], 67 (6) [M⁺-821], 44 (65) [M⁺-844]. [α]_D²⁰ = 189 (c = 6,02, CH₂Cl₂, ee = 98%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,76 – 1,02 (m, 13 H), 1,03 – 1,34 (m, 8 H), 1,57 – 1,65 (m, 13 H), 1,65 – 1,76 (m, 8 H), 1,78 – 1,90 (m, 19 H), 2,17 – 2,24 (m, 1 H), 3,68 (t, 1 H, *J* = 12,0 Hz), 3,93 (d, 6 H, *J* = 3,2 Hz), 3,96 (dd, 1 H, *J* = 11,0, 8,8 Hz), 4,42 (dt, 1 H, *J* = 10,9, 1,7 Hz), 4,65 (ddd, 1 H, *J* = 12,3, 4,8, 1,6 Hz), 7,13 – 7,16 (m, 4 H), 7,27 (d, 1 H, *J* = 8,7 Hz), 7,46 (d, 1 H, *J* = 8,9 Hz), 7,76 (dd, 2 H, *J* = 8,8, 3,6 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,5, 20,1, 25,5, 28,9, 30,0, 30,0, 30,1, 33,5, 33,5, 33,6, 34,8, 37,0, 37,4, 37,7, 38,1, 39,7, 39,9, 40,3, 43,4, 43,5, 54,9, 74,0, 78,7, 106,6, 116,1, 120,1, 123,1, 123,4, 124,4, 124,5, 126,8, 127,3, 127,8, 128,3, 129,4, 129,7, 139,8, 140,0, 151,7, 155,2, 156,6, 156,6. HRMS *m/z* berechnet für C₆₂H₈₀O₄: 888,60566; gefunden: 888,60479. **Anal.** berechnet (%) für C₆₂H₈₀O₄: C 83,74, H 9,07; gemessen: C 82,00, H 9,00.

7.5.91. 7-[4-(4-Propyl-cyclohexyl)phenyl]-naphth-2-ol (**51e**)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 10,50 g 7-Bromo-2-naphthol (46,60 mmol) und 13,77 g 4-(4-Propyl-cyclohexyl)phenylboronsäure (55,9 mmol) in 100 mL THF vorgelegt. Gleichzeitig wurden 9,83 g NaBO₂ · 4H₂O (69,9 mmol) in 30 mL H₂O gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 1,64 g PdCl₂(PPh₃)₂ (2,3 mmol) und 2-3 Tropfen Hydraziniumhydroxid. Es wurde auf 60 °C erhitzt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf 250 mL H₂O geschüttet und mit 300 mL MTB-Ether extrahiert. Nach Filtration des Zweiphasengemischs über Celite wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 100 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in einem Gemisch aus Heptan/Ethanol im Verhältnis 10:1 umkristallisiert. Es konnten 10,50 g (65%) **51e** als weiße Nadeln erhalten werden. GC (%): 99,9. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 344 (100) [M⁺], 315 (5) [M⁺-29], 259 (25) [M⁺-85], 246 (35) [M⁺-98], 233 (27) [M⁺-111], 215 (10) [M⁺-129], 189 (5) [M⁺-155], 129 (11) [M⁺-215], 116 (7) [M⁺-228], 84 (15) [M⁺-260], 49 (20) [M⁺-295], 41 (10) [M⁺-303], 28 (5) [M⁺-316]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,95 (t, 3 H, *J* = 7,2 Hz), 1,03 – 1,18 (m, 2 H), 1,21 – 1,59 (m, 7 H), 1,87 – 2,05 (m, 4 H), 2,56 (tt, 1 H, *J* = 12,2, 3,4 Hz), 4,95 (s, 1 H), 7,11 (dd, 1 H, *J* = 8,8, 2,5 Hz), 7,21 (d, 1 H, *J* = 2,5 Hz), 7,31 – 7,38 (m, 2 H), 7,59 – 7,69 (m, 3 H), 7,79 (d, 1 H, *J* = 8,8 Hz), 7,84 (d, 1 H, *J* = 8,5 Hz), 7,87 – 7,90 (m, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,4, 20,1, 33,6, 34,4, 37,1, 39,8, 44,4, 109,8, 117,6, 123,5, 124,0, 127,3, 127,3, 128,0, 128,2, 129,6, 134,9, 138,7, 139,3, 147,3, 153,7. HRMS *m/z* berechnet für C₂₅H₂₈O: 344,21402; gefunden: 344,21395. **Anal.** berechnet (%) für C₂₅H₂₈O: C 87,16, H 8,19; gemessen: C 87,30, H 8,20.

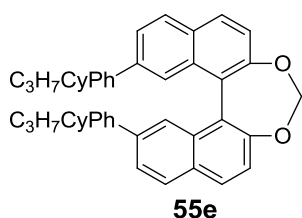
7.5.92. 2,2'-Dihydroxy-7,7'-bis-[4-(4-propyl-cyclohexyl)phenyl]-1,1'-binaphthalin (**48e**)^[97]

Es wurden 14 mg Cu-TMEDA (0,02 mmol) und nachfolgend **51e** (1,00 g, 2,9 mmol) in 50 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die graue Reaktionsmischung wurde für 4 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Zunächst

verwendete man Toluol als Laufmittel. Nachdem die gesammelten Fraktionen zunehmend farblos wurden, veränderte man das Laufmittelgemisch auf Toluol/Ethylacetat (Verhältnis 95:5), um **48e** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert, vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die nachfolgende Umkristallisation in einem Heptan/Ethanol-Gemisch (Verhältnis 1:1) mit einigen Tropfen Toluol lieferte 0,52 g (52%) **48e** als weißen Feststoff. HPLC (%): 99,9. GC-MS (EI): m/z (%) = 686 (100) [M^+], 638 (6) [$M^+ - 48$], 258 (5) [$M^+ - 428$], 83 (7) [$M^+ - 603$], 69 (13) [$M^+ - 617$], 55 (7) [$M^+ - 631$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,81 (t, 6 H, $J = 7,3$ Hz), 0,89 – 0,98 (m, 4 H), 1,07 – 1,37 (m, 14 H), 1,69 – 1,81 (m, 8 H), 2,34 (tt, 2 H, $J = 12,2, 3,3$ Hz), 5,01 (s, 2 H), 7,06 – 7,10 (m, 4 H), 7,24 – 7,31 (m, 8 H), 7,53 (dd, 2 H, $J = 8,5, 1,8$ Hz), 7,86 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz), 7,90 (d, 2 H, $J = 8,9$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 33,5, 34,3, 37,0, 39,7, 44,3, 111,0, 117,6, 121,9, 124,0, 127,2, 127,4, 128,6, 128,9, 131,2, 133,7, 138,6, 140,4, 147,2, 153,2. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_2$: 686,41238; gefunden: 686,41173. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_2$: C 87,42, H 7,92; gemessen: C 87,30, H 7,90.

7.5.93. 2,2'-Methylenedioxy-7,7'-bis-[4-(4-propyl-cyclohexyl)phenyl]-1,1'-binaphthalin

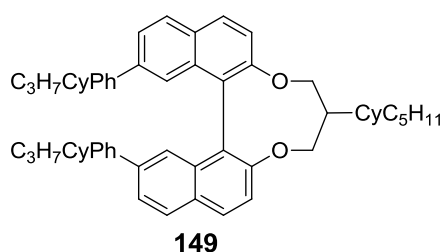
(**55e**)^[99]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **48e** (2,00 g, 2,9 mmol), 1,73 g K_2CO_3 (17,4 mmol) und 2,33 g Diiodmethan (8,7 mmol) in 80 mL Aceton zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die DC-Kontrolle zeigte nach dieser Zeit keinen Umsatz. Daraufhin wurden 30 mL DMF zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Die nun etwas klarere Reaktionssuspension wurde auf eine Temperatur von 70 °C erhitzt und nochmals über Nacht gerührt. Anschließend ließ man die gelbe Reaktionsmischung auf RT abkühlen und goss diese auf 100 mL Wasser. Die Produktbestandteile wurden mit 200 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit MTB-Ether extrahiert (1 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 100 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Hierzu löste man den Rückstand in Toluol und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **55e** zu eluieren. Nach Umkristallisation in Heptan konnten 1,50 g (74%) **55e** als weiße Kristalle erhalten werden. HPLC (%): 100. GC-MS (EI): m/z (%) = 698 (100) [M^+], 670 (15) [$M^+ - 28$], 83 (10) [$M^+ - 615$], 69 (18) [$M^+ - 629$], 55 (10) [$M^+ - 643$], 32 (12) [$M^+ - 666$], 28 (55) [$M^+ - 670$]. $[\alpha]_D^{20} = 932$ ($c = 6,97$, CH_2Cl_2 , $ee = 100\%$). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,80 (t, 6 H, $J = 7,3$ Hz), 0,85 – 0,99 (m, 4 H), 1,06 – 1,37 (m, 12 H), 1,67 – 1,79 (m, 10 H), 2,31 (tt, 2 H, $J = 12,3, 3,1$ Hz), 5,64 (s, 2 H), 6,99 –

7,04 (m, 4 H), 7,17 – 7,22 (m, 4 H), 7,38 (d, 2 H, $J = 8,7$ Hz), 7,64 (dd, 2 H, $J = 8,5, 1,7$ Hz), 7,74 (d, 2 H, $J = 1,7$ Hz), 7,91 (dd, 4 H, $J = 8,6, 7,4$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 33,5, 34,2, 34,3, 37,0, 39,7, 44,2, 103,2, 120,8, 124,9, 125,0, 126,3, 127,2, 127,3, 129,0, 130,1, 130,9, 132,4, 138,6, 139,0, 147,0, 151,7. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{O}_2$: 698,41238; gefunden: 698,41143. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{O}_2$: C 87,64, H 7,79; gemessen: C 87,50, H 7,70.

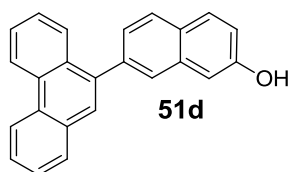
7.5.94. 5-(4-Pentylcyclohexyl)-12,15-bis(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)-5,6-dihydro-4H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (**149**)^[141]



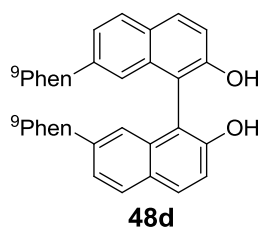
Unter N_2 -Atmosphäre wurden **48e** (1,30 g, 1,9 mmol) und 0,29 g K_2CO_3 (2,1 mmol) in 30 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **58** (1,25 g, 2,3 mmol) in 10 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **149** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in einem Heptan/Ethanol/Toluol-Gemisch konnten 1,10 g (66%) **149** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,6. GC-MS (EI): m/z (%) = 878 (100) [M^+], 686 (15) [$\text{M}^+ - 192$], 668 (12) [$\text{M}^+ - 210$], 638 (5) [$\text{M}^+ - 240$], 109 (5) [$\text{M}^+ - 769$], 95 (6) [$\text{M}^+ - 783$], 83 (15) [$\text{M}^+ - 795$], 69 (23) [$\text{M}^+ - 809$], 55 (15) [$\text{M}^+ - 823$], 43 (8) [$\text{M}^+ - 835$]. $[\alpha]_D^{20} = 396$ ($c = 5,85$, CH_2Cl_2 , $ee = 100\%$). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,77 – 0,95 (m, 12 H), 0,97 – 1,08 (m, 6 H), 1,10 – 1,46 (m, 21 H), 1,57 – 1,65 (m, 1 H), 1,71 – 1,81 (m, 4 H), 1,81 – 1,89 (m, 9 H), 2,15 – 2,25 (m, 1 H), 2,36 – 2,47 (m, 2 H), 3,97 – 4,11 (m, 2 H), 4,60 (d, 1 H, $J = 10,9$ Hz), 4,71 (ddd, 1 H, $J = 12,3, 4,9, 1,5$ Hz), 7,09 – 7,14 (m, 4 H), 7,25 – 7,28 (m, 4 H), 7,38 (d, 1 H, $J = 8,8$ Hz), 7,53 – 7,59 (m, 3 H), 7,63 (ddd, 2 H, $J = 8,0, 5,9, 1,8$ Hz), 7,92 – 8,00 (m, 4 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,1, 14,4, 20,0, 22,7, 26,6, 29,7, 30,1, 32,2, 33,3, 33,4, 33,5, 34,2, 34,3, 37,0, 37,3, 37,6, 38,0, 39,7,

44,2, 72,3, 116,5, 120,7, 123,1, 123,6, 124,0, 124,1, 124,2, 127,1, 127,3, 127,3, 128,6, 128,6, 129,1, 129,2, 129,6, 129,7, 133,3, 133,8, 139,1, 139,1, 139,1, 139,2, 146,7, 153,9, 157,3. HRMS m/z berechnet für $C_{64}H_{78}O_2$: 878,60018; gefunden: 878,60049. **Anal.** berechnet (%) für $C_{64}H_{78}O_2$: C 87,42, H 8,94; gemessen: C 87,40, H 8,90.

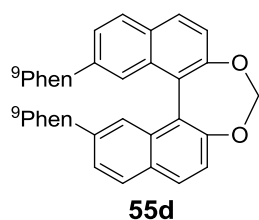
7.5.95. 2-Hydroxy-7-phenanthren-9-yl-naphthalin (51d)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 10,00 g 7-Bromo-2-naphthol (44,4 mmol) und 10,40 g 9-Phenanthrylboronsäure (46,8 mmol) in 100 mL THF vorgelegt. Gleichzeitig wurden 9,36 g $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ (66,6 mmol) in 30 mL H_2O gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 1,56 g $PdCl_2(PPh_3)_2$ (2,2 mmol) und 2 – 3 Tropfen Hydraziniumhydroxid. Es wurde auf 60 °C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf 250 mL H_2O geschüttet und mit 300 mL MTB-Ether extrahiert. Nach Filtration des Zweiphasengemischs über Celite wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 100 mL) und über $NaSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **51d** zu eluieren (Laufmittel: Toluol). Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert, vereinigt und eingengt. Die nachfolgende Umkristallisation in einem Gemisch aus Heptan/Toluol im Verhältnis 1:2 lieferte 8,40 g (59%) **51d** als weißen Feststoff. GC (%): 100. GC-MS (EI): m/z (%) = 320 (100) [M^+], 303 (10) [M^+-17], 289 (27) [M^+-31], 276 (10) [M^+-44], 160 (13) [M^+-160], 151 (17) [M^+-169], 144 (22) [M^+-176], 131 (10) [M^+-189], 84 (10) [M^+-236], 49 (14) [M^+-271]. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5,03 (s, 1 H), 7,13 – 7,23 (m, 2 H), 7,48 – 7,55 (m, 2 H), 7,59 – 7,71 (m, 3 H), 7,76 (s, 1 H), 7,82 – 7,98 (m, 5 H), 8,71 – 8,83 (m, 2 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 109,7, 118,0, 122,6, 122,9, 126,3, 126,5, 126,6, 126,7, 126,9, 127,1, 127,2, 127,5, 127,7, 128,2, 128,7, 129,8, 130,1, 130,7, 131,2, 131,6, 134,7, 138,8, 139,1, 153,8. HRMS m/z berechnet für $C_{24}H_{16}O$: 320,12012; gefunden: 321,12064. **Anal.** berechnet (%) für $C_{24}H_{16}O$: C 89,97, H 5,03; gemessen: C 90,20, H 4,90.

7.5.96. 2,2'-Dihydroxy-7,7'-diphenanthren-9-yl-1,1'-binaphthalin (48d)^[97]

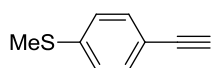
Es wurden 92 mg Cu-TMEDA (0,02 mmol) und nachfolgend **51d** (6,30 g, 19,7 mmol) in 300 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die graue Reaktionsmischung wurde für 4 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Zunächst verwendete man Toluol als Laufmittel. Nachdem die gesammelten Fraktionen zunehmend farblos wurden, veränderte man das Laufmittelgemisch auf Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 95:5, um **48d** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert, vereinigt und am Rotationsverdampfer eingengt. Man versetzte den zurückbleibenden hellgelben Schaum mit 50 mL Aceton und rührte für 10 min bei RT. Der sich nicht lösende Feststoff wurde abgesaugt und im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet. Es konnten 5,30 g (82%) **48d** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 97,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 638 (100) [M⁺], 319 (15) [M⁺-319], 289 (9) [M⁺-349]. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 7,26 – 7,30 (m, 2 H), 7,34 – 7,50 (m, 6 H), 7,56 – 7,73 (m, 8 H), 7,79 – 7,93 (m, 6 H), 7,98 (d, 2 H, *J* = 8,3 Hz), 8,74 – 8,91 (m, 4 H), 9,49 (s, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): δ [ppm] = 115,4, 118,8, 122,7, 123,3, 124,4, 125,3, 126,0, 126,6, 126,7, 126,9, 127,0, 127,3, 128,2, 128,5, 128,6, 128,8, 129,2, 130,1, 130,8, 133,9, 137,1, 138,2, 153,6. HRMS *m/z* berechnet für C₄₈H₃₀O₂: 638,22458; gefunden: 638,22371. **Anal.** berechnet (%) für C₄₈H₃₀O₂: C 90,26, H 4,73; gemessen: C 89,90, H 4,80.

7.5.97. 2,2'-Methylenedioxy -7,7'-diphenanthren-9-yl-1,1'-binaphthalin (55d)^[99]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **55d** (2,50 g, 3,8 mmol), 2,27 g K₂CO₃ (22,9 mmol) und 3,06 g Diiodmethan (11,4 mmol) in 100 mL DMF zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde das DMF am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der zurückbleibende gelbe Feststoffrückstand wurde mit 100 mL Toluol und 50 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 30 mL), über NaSO₄ getrocknet und eingengt. Daraufhin führte man eine Säulenchromatographie mittels Toluol

durch, um **55d** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Feststoffrückstand mit Aceton versetzt und über eine Nutsche abgesaugt. Es konnten 1,80 g (73%) **55d** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 100. GC-MS (EI): m/z (%) = 650 (100) [M^+], 622 (35) [M^+-28], 445 (8) [M^+-205], 413 (5) [M^+-237], 325 (8) [M^+-325], 302 (9) [M^+-348], 289 (7) [M^+-361]. $[\alpha]_D^{20} = 583$ ($c = 5,46$, CH_2Cl_2 , $ee = 98\%$). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5,69 (s, 2 H), 6,97 – 7,21 (m, 4 H), 7,29 – 7,61 (m, 14 H), 7,72 – 7,78 (m, 2 H), 7,86 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz), 7,94 (d, 2 H, $J = 8,7$ Hz), 8,53 – 8,68 (m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 103,2, 121,0, 122,4, 122,6, 126,2, 126,4, 126,5, 126,6, 126,6, 126,7, 126,9, 127,4, 127,7, 128,1, 128,8, 129,9, 130,3, 130,9, 131,0, 131,2, 132,4, 138,5, 138,9, 151,6. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{30}\text{O}_2$: 650,22458; gefunden: 650,22439. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{49}\text{H}_{30}\text{O}_2$: C 90,44, H 4,65; gemessen: C 90,40, H 4,80.

7.5.98. 4-Ethynyl-thioanisol (**148**)^[145]

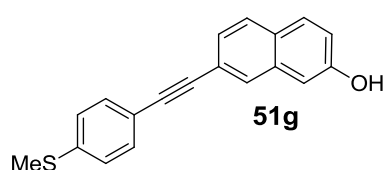


148

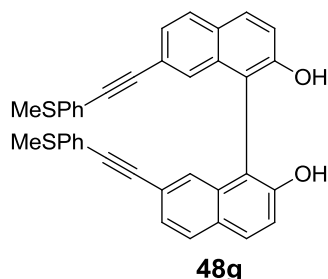
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 22,60 g 4-Bromthioanisol (111,3 mmol) in 250 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 23,40 mL Ethynyl-trimethylsilan (166,9 mmol) und 3,91 g $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5,6 mmol). Die gelbe Reaktionssuspension wurde für 15 min bei RT gerührt. Nach dieser Zeit fügte man 1,06 g Cu(I)-iodid (5,6 mmol) hinzu, woraufhin sich die Reaktionsmischung schwarz verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde das Lösungsmittel mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mittels Heptan aufgereinigt. Das Hauptprodukt wurde isoliert und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 17,00 g eines hellbraunen Öls zurück. Dieses wurde in 120 mL MeOH gelöst und mit 5,33 g K_2CO_3 (38,6 mmol) versetzt. Die gelbbraune Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Methanol wurde mittels Rotationsverdampfer entfernt. Den Rückstand versetzte man nun mit 150 mL MTB-Ether und 100 mL Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit Wasser gewaschen (1 x 75 mL), über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **148** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieben 10,20 g (62%) **148** als hellgelbes Öl zurück. Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein.^[145] GC (%): 98,8. GC-MS (EI): m/z (%) = 148 (100) [M^+], 133 (32) [M^+-15], 115 (10)

[M⁺-33], 102 (13) [M⁺-46], 89 (43) [M⁺-59], 74 (12) [M⁺-74], 69 (6) [M⁺-79], 63 (10) [M⁺-85], 51 (5) [M⁺-97]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2,51 (s, 3 H), 3,09 (s, 1 H), 7,20 (d, 2 H, *J* = 8,2 Hz), 7,43 (d, 2 H, *J* = 8,2 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15,3, 83,5, 118,4, 125,8, 132,4, 140,1. HRMS *m/z* berechnet für C₉H₉S: 149,04250; gefunden: 149,04167.

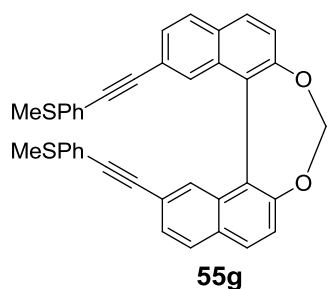
7.5.99. 2-Hydroxy-7-(4-methylsulfonyl-phenylethynyl)naphthalin (**51g**)



Unter N₂-Atmosphäre wurden 5,60 g 7-Bromo-2-naphthol (24,9 mmol) und **148** (4,47 g, 29,8 mmol) in 200 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,87 g PdCl₂(PPh₃)₂ (1,2 mmol). Die gelbe Reaktionssuspension wurde für 15 min bei RT gerührt. Nach dieser Zeit fügte man 0,24 g Cu(I)-iodid (1,2 mmol) hinzu, woraufhin sich die Reaktionsmischung schwarz verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde das Lösungsmittel mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **51g** zu eluieren (Laufmittel: Toluol und anschließend Toluol/Ethylacetat 9:1). Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert, vereinigt und eingeeengt. Die nachfolgende zweifache Umkristallisation in Toluol lieferte 3,90 g (54%) **51g** als beigen Feststoff. GC (%): 99,6. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 290 (100) [M⁺], 275 (44) [M⁺-15], 245 (10) [M⁺-45], 213 (8) [M⁺-77], 203 (8) [M⁺-87], 145 (18) [M⁺-145], 137 (5) [M⁺-153], 122 (5) [M⁺-168], 101 (5) [M⁺-189]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2,35 (s, 3H), 6,95 – 7,03 (m, 2 H), 7,04 – 7,11 (m, 2 H), 7,18 (dd, 1 H, *J* = 8,4, 1,7 Hz), 7,27 – 7,35 (m, 2 H), 7,52 (dd, 2 H, *J* = 9,0, 6,3 Hz), 7,66 – 7,71 (m, 1 H), 9,12 (s, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15,2, 89,2, 90,2, 109,0, 119,4, 120,5, 125,2, 125,8, 127,5, 127,7, 129,1, 129,5, 131,7, 134,4, 139,2, 155,8. HRMS *m/z* berechnet für C₁₉H₁₄OS: 290,07654; gefunden: 290,07609. **Anal.** berechnet (%) für C₁₉H₁₄O₂: C 78,59, H 4,86; gemessen: C 78,60, H 5,00.

7.5.100. 2,2'-Dihydroxy-7,7'-bis-(4-methylsulfanyl-phenylethynyl)-1,1'-binaphthalin**(48g)**^[97]

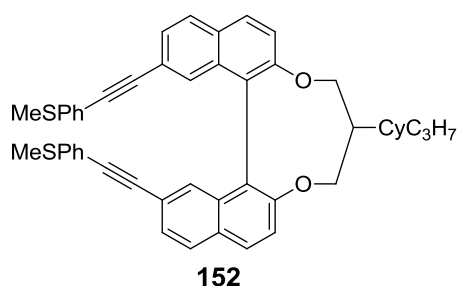
Es wurden 34 mg Cu-TMEDA (0,07 mmol) und nachfolgend **51g** (2,10 g, 7,2 mmol) in 100 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die graue Reaktionsmischung wurde für 5 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Zunächst verwendete man Toluol als Laufmittel. Nach kurzer Zeit veränderte man das Laufmittelgemisch auf Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 9:1, um **48g** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert, vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde einmal aus Toluol und einmal aus Ethanol umkristallisiert. Es konnten 1,43 g (66%) von **48g** als weiß-gelber Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 96,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 578 (11) [M⁺], 372 (6) [M⁺-206], 330 (6) [M⁺-248], 318 (18) [M⁺-260], 304 (100) [M⁺-274], 292 (12) [M⁺-286], 275 (5) [M⁺-303], 248 (18) [M⁺-330], 231 (6) [M⁺-347], 219 (19) [M⁺-359], 189 (16) [M⁺-389], 165 (11) [M⁺-413], 152 (17) [M⁺-426], 142 (40) [M⁺-436], 127 (21) [M⁺-451], 101 (16) [M⁺-477], 95 (11) [M⁺-483], 86 (31) [M⁺-492], 69 (37) [M⁺-509], 55 (11) [M⁺-523], 41 (53) [M⁺-537], 28 (7) [M⁺-558]. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 2,46 (s, 6 H), 7,07 – 7,12 (m, 2 H), 7,17 – 7,23 (m, 4 H), 7,34 – 7,44 (m, 8 H), 7,87 – 8,00 (m, 4 H), 9,50 (s, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): δ [ppm] = 14,2, 89,3, 90,1, 114,8, 118,0, 119,6, 119,8, 124,7, 125,5, 127,0, 127,6, 128,7, 129,0, 131,7, 133,7, 139,6, 153,8. HRMS *m/z* berechnet für C₃₈H₂₆O₂S₂: 578,13742; gefunden: 578,13613. **Anal.** berechnet (%) für C₃₈H₂₆O₂S₂: C 78,86, H 4,53; gemessen: C 78,10, H 4,50.

7.5.101. 2,2'-Methylenedioxy-7,7'-bis-(4-methylsulfanyl-phenylethynyl)-1,1'-binaphthalin**(55g)**^[99]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **48g** (1,00 g, 1,7 mmol), 1,03 g K₂CO₃ (10,4 mmol) und 1,39 g Diiodmethan (5,2 mmol) in 40 mL DMF zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde das DMF am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der

zurückbleibende gelbe Feststoffrückstand wurde mit 100 mL Toluol und 30 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 25 mL), über NaSO₄ getrocknet und eingeeengt. Daraufhin führte man eine Säulenchromatographie mittels Toluol durch, um **55g** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Feststoffrückstand mit Aceton versetzt und ausgerührt. Der sich nicht lösende Feststoff wurde über eine Nutsche abgesaugt. Es konnten 0,52 g (50%) **55g** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 98,0. GC-MS (EI): m/z (%) = 590 (100) [M^+], 562 (23) [$M^+ - 28$], 320 (5) [$M^+ - 270$], 295 (5) [$M^+ - 295$], 233 (5) [$M^+ - 357$]. $[\alpha]_D^{20} = 1449$ ($c = 6,62$, CH₂Cl₂, $ee = 94\%$). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2,23 (s, 6 H), 5,45 (s, 2 H), 6,86 – 6,94 (m, 4 H), 7,06 – 7,14 (m, 4 H), 7,28 (d, 2 H, $J = 8,7$ Hz), 7,34 (dd, 2 H, $J = 8,5, 1,5$ Hz), 7,39 – 7,43 (m, 2 H), 7,73 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz), 7,79 (d, 2 H, $J = 8,6$ Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20,0, 94,6, 107,8, 123,8, 126,1, 126,4, 130,3, 130,4, 132,6, 133,5, 134,0, 135,2, 135,9, 136,6, 144,3, 156,6. HRMS m/z berechnet für C₃₉H₂₆O₂S₂: 590,13742; gefunden: 590,13656. **Anal.** berechnet (%) für C₃₉H₂₆O₂S₂: C 79,29, H 4,44; gemessen: C 79,00, H 4,30.

7.5.102. 12,15-Bis((4-(methylthio)phenyl)ethynyl)-5-(4-propylcyclohexyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (152**)**^[141]

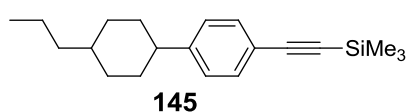


Unter N₂-Atmosphäre wurden **48g** (1,10 g, 1,9 mmol) und 0,29 g K₂CO₃ (2,1 mmol) in 30 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **58a** (1,16 g, 2,3 mmol) in 10 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzuge tropft. Nach vollständiger

Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **152** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in ungefähr 5 mL Toluol gelöst und in 30 mL eiskaltes Ethanol getropft, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Es konnten 1,10 g (77%) **152** erhalten

werden. HPLC (%): 98,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 742 (100) [M^+], 578 (16) [$M^+ - 164$], 561 (5) [$M^+ - 181$], 371 (9) [$M^+ - 371$], 109 (5) [$M^+ - 633$], 81 (7) [$M^+ - 661$], 69 (8) [$M^+ - 673$], 55 (12) [$M^+ - 687$]. $[\alpha]_D^{20} = 1112$ ($c = 6,36$, CH_2Cl_2 , $ee = 100\%$). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,71 – 1,40 (m, 14 H), 1,64 – 1,84 (m, 3 H), 2,05 – 2,17 (m, 1 H), 2,47 (s, 6 H), 3,92 – 4,08 (m, 2 H), 4,57 (d, 1 H, $J = 11,1$ Hz), 4,68 (dd, 1 H, $J = 12,3, 4,6$ Hz), 7,14 (d, 4 H, $J = 8,3$ Hz), 7,35 (d, 4 H, $J = 8,1$ Hz), 7,40 (d, 1 H, $J = 8,8$ Hz), 7,43 – 7,47 (m, 2 H), 7,50 (ddd, 2 H, $J = 8,5, 4,1, 1,5$ Hz), 7,57 (d, 1 H, $J = 9,0$ Hz), 7,88 (d, 2 H, $J = 8,5, 1,6$ Hz), 7,96 (dd, 2 H, $J = 8,8, 3,7$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 15,4, 20,0, 29,7, 30,1, 33,3, 33,3, 37,3, 38,1, 39,6, 44,2, 72,5, 89,6, 90,4, 117,4, 119,6, 121,4, 121,6, 121,6, 122,9, 123,4, 125,8, 127,1, 127,3, 128,3, 128,4, 128,9, 129,1, 129,4, 129,6, 129,9, 130,0, 131,9, 133,0, 133,5, 139,1, 154,2, 157,5. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{S}_2$: 742,29392; gefunden: 742,29437. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$: C 80,82, H 6,24; gemessen: C 81,00, H 6,30.

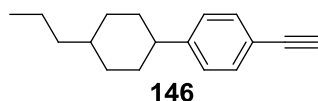
7.5.103. Trimethyl((4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)ethynyl)silan (**145**)^[146]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 20,00 g 1-Bromo-4-(4-propylcyclohexyl)benzol (71,1 mmol) in 250 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 15,0 mL Ethinyl-trimethylsilan (106,9 mmol) und 2,50 g $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3,6 mmol). Die gelbe Reaktionssuspension wurde für 15 min bei RT gerührt. Nach dieser Zeit fügte man 0,68 g Cu(I)-iodid (3,6 mmol) hinzu, woraufhin sich die Reaktionsmischung schwarz verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 300 mL Wasser gegeben und mit 250 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mittels Heptan, um **145** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und eingeeengt. Nach Umkristallisation in Ethanol konnten 18,20 (86%) **145** als weiße Kristalle erhalten werden. GC (%): 99,8. GC-MS (EI): m/z (%) = 298 (33) [M^+], 283 (100) [$M^+ - 15$], 185 (12) [$M^+ - 113$], 99 (5) [$M^+ - 199$], 73 (7) [$M^+ - 225$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,26 (s, 9 H), 0,93 (t, 3 H, $J = 7,2$ Hz), 0,98 – 1,14 (m, 2 H), 1,18 – 1,53 (m, 7 H), 1,79 – 1,97 (4 H), 2,39 – 2,56 (m, 1 H), 7,11 – 7,19 (m, 2 H), 7,36 – 7,45 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 33,4, 34,1, 37,0, 39,7, 44,5, 93,2, 105,4, 120,4, 126,7, 131,9, 148,5. HRMS m/z berechnet für

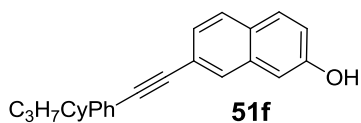
$C_{20}H_{30}Si$: 298,21168; gefunden: 298,21030. **Anal.** berechnet (%) für $C_{20}H_{30}Si$: C 80,46, H 10,13; gemessen: C 80,50, H 10,10.

7.5.104. 1-Ethynyl-4-(4-propylcyclohexyl)benzol (**146**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 23,50 g **145** (78,7 mmol) in 150 mL THF gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 86,0 mL TBAF (86,0 mmol, Gehalt: 1 mol/L in THF) bei RT. Dabei veränderte sich die Farbe der Reaktionslösung von farblos nach hellorange. Nach 3 h wurde die Reaktionsmischung auf 200 mL Wasser gegossen und mit 200 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 100 mL) und über $NaSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 9:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde im gleichen Laufmittelgemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und eingengt. Die nachfolgende Umkristallisation in Ethanol lieferte 13,40 g (75%) **146** als farblose Kristalle. GC (%): 99,8. GC-MS (EI): m/z (%) = 226 (72) [M^+], 155 (8) [M^+-71], 141 (53) [M^+-85], 128 (100) [M^+-98], 122 (5) [M^+-104], 115 (60) [M^+-111], 102 (12) [M^+-124], 89 (5) [M^+-137], 81 (6) [M^+-145], 77 (5) [M^+-149], 67 (5) [M^+-159], 55 (9) [M^+-171], 41 (9) [M^+-165]. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0,93 (t, 3 H, $J = 7,2$ Hz), 1,00 – 1,15 (m, 2 H), 1,20 – 1,53 (m, 7 H), 1,83 – 1,97 (m, 4 H), 2,49 (m, 1 H), 7,16 – 7,22 (m, 2 H), 7,41 – 7,47 (m, 2 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 33,5, 34,1, 37,0, 39,7, 44,6, 83,9, 119,4, 126,9, 132,1, 148,9. HRMS m/z berechnet für $C_{17}H_{22}$: 226,17215; gefunden: 226,17164. **Anal.** berechnet (%) für $C_{20}H_{30}Si$: C 90,20, H 9,80; gemessen: C 90,10, H 9,80.

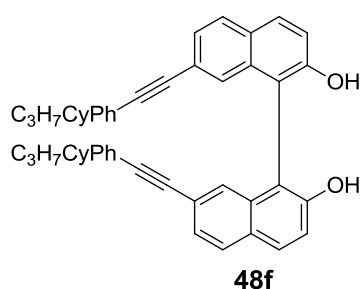
7.5.105. 2-Hydroxy-7-((4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)ethynyl)-naphthalin (**51f**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 6,30 g 7-Bromo-2-naphthol (27,9 mmol) und **146** (6,98 g, 30,8 mmol) in 150 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,98 g $PdCl_2(PPh_3)_2$ (1,4 mmol). Die gelbe Reaktionssuspension wurde für 15 min bei RT gerührt. Nach dieser Zeit fügte man 0,27 g Cu(I)-iodid (1,4 mmol) hinzu, woraufhin sich die Reaktionsmischung schwarz verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur

erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 200 mL Wasser gegeben und mit 200 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie, um **51f** zu eluieren (Laufmittel: Toluol und anschließend Toluol/Ethylacetat 9:1). Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert, vereinigt und eingeeengt. Die nachfolgende Umkristallisation in Toluol lieferte 6,45 g (62%) **51f** als beigen Feststoff. GC (%): 98,7. GC-MS (EI): m/z (%) = 368 (100) [M⁺], 283 (9) [M⁺-85], 270 (21) [M⁺-98], 239 (8) [M⁺-129], 128 (10) [M⁺-240], 55 (6) [M⁺-313], 41 (6) [M⁺-327]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,94 (t, 3 H, J = 7,2 Hz), 1,01 – 1,17 (m, 2 H), 1,19 – 1,55 (m, 7 H), 1,84 – 2,02 (m, 4 H), 2,45 – 2,59 (m, 1 H), 5,00 (s, 1 H), 7,10 – 7,15 (m, 2 H), 7,21 – 7,26 (m, 2 H), 7,45 (dd, 1 H, J = 8,4, 1,6 Hz), 7,49 – 7,55 (m, 2 H), 7,75 (dd, 2 H, J = 8,3, 1,4 Hz), 7,90 (m, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,4, 20,1, 33,5, 34,2, 37,0, 39,7, 44,6, 89,2, 90,1, 109,4, 118,4, 120,6, 121,6, 126,4, 126,9, 127,8, 128,3, 129,7, 131,6, 134,3, 148,4, 153,9. HRMS m/z berechnet für C₂₇H₂₈O: 368,21402; gefunden: 368,21337. **Anal.** berechnet (%) für C₂₇H₂₈O: C 88,00, H 7,66; gemessen: C 87,40, H 7,60.

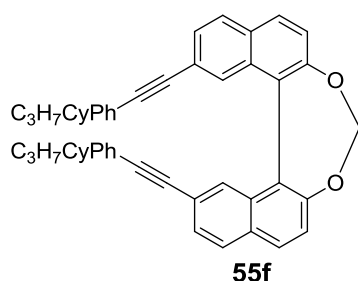
7.5.106. 2,2'-Dihydroxy-7,7'-bis-((4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)ethynyl)-1,1'-binaphthalin (**48f**)^[97]



Es wurden 37 mg Cu-TMEDA (0,08 mmol) und nachfolgend **51f** (3,00 g, 7,9 mmol) in 100 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Die graue Reaktionsmischung wurde für 5 h bei geöffnetem Kolben gerührt. Die nun schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der schwarze Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Zunächst verwendete man Toluol als Laufmittel. Nach kurzer Zeit veränderte man das Laufmittelgemisch auf Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 95:5, um **48f** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert, vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde einmal aus Toluol und einmal aus Ethanol umkristallisiert. Es konnten 1,80 g (62%) **48f** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,7. GC-MS (EI): m/z (%) = 734 (100) [M⁺], 367 (5) [M⁺-367], 83 (6) [M⁺-651], 69 (10) [M⁺-665], 55 (10) [M⁺-679]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,92 (t, 6 H, J = 7,2 Hz), 0,98 – 1,14 (m, 4 H), 1,18 – 1,50 (m, 14 H), 1,81 – 1,94 (m, 8 H), 2,40 – 2,53 (m, 2 H), 5,06 (s, 2 H), 7,10 –

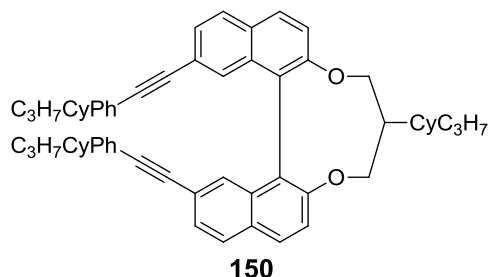
7,19 (m, 4 H), 7,31 – 7,35 (m, 2 H), 7,36 – 7,45 (m, 6 H), 7,52 (dd, 2 H, $J = 8,4, 1,5$ Hz), 7,89 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz), 8,00 (d, 2 H, $J = 8,9$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 33,5, 34,1, 37,0, 39,7, 44,6, 89,1, 90,7, 110,4, 118,4, 120,2, 122,8, 126,8, 127,1, 127,1, 128,6, 128,8, 131,4, 131,6, 133,3, 148,4, 153,4. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{O}_2$: 734,41238; gefunden: 734,41215. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{O}_2$: C 88,24, H 7,41; gemessen: C 87,80, H 7,30.

7.5.107. 2,2'-Methylenedioxy-7,7'-bis-((4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)ethynyl)-1,1'-binaphthalin (**55f**)^[99]



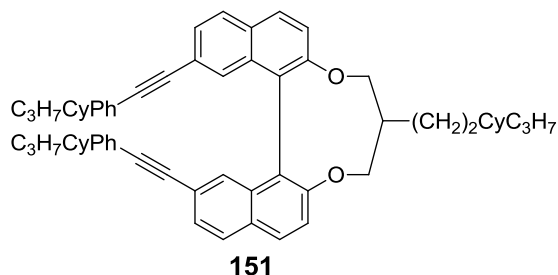
Unter N_2 -Atmosphäre wurden **48f** (1,40 g, 1,9 mmol), 1,13 g K_2CO_3 (11,4 mmol) und 1,53 g Diiodmethan (5,7 mmol) in 40 mL DMF zusammengeführt. Es wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde das DMF am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der zurückbleibende gelbe Feststoffrückstand wurde mit 100 mL Toluol, 50 mL MTB-Ether und 30 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 30 mL), über NaSO_4 getrocknet und eingeeengt. Daraufhin führte man eine Säulenchromatographie mittels Toluol durch, um **48f** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Feststoffrückstand in Chlorbutan umkristallisiert. Es konnten 1,10 g (77%) **48f** als weißer Feststoff erhalten werden. HPLC (%): 99,8. GC-MS (EI): m/z (%) = 746 (100) [M^+], 718 (10) [$\text{M}^+ - 28$], 320 (5) [$\text{M}^+ - 426$], 83 (8) [$\text{M}^+ - 663$], 69 (14) [$\text{M}^+ - 677$], 55 (12) [$\text{M}^+ - 691$]. $[\alpha]_D^{20} = 1522$ ($c = 10,6$, CH_2Cl_2 , $ee = 98\%$). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,93 (t, 6 H, $J = 7,3$ Hz), 1,00 – 1,11 (m, 4 H), 1,19 – 1,48 (m, 14 H), 1,83 – 1,92 (m, 8 H), 2,37 – 2,51 (m, 2 H), 5,70 (s, 2 H), 7,11 – 7,16 (m, 4 H), 7,35 – 7,39 (m, 4 H), 7,50 (d, 2 H, $J = 8,7$ Hz), 7,58 (dd, 2 H, $J = 8,5, 1,5$ Hz), 7,69 – 7,72 (m, 2 H), 7,93 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz), 8,00 (d, 2 H, $J = 8,5$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 33,5, 34,1, 37,0, 39,7, 44,6, 89,2, 90,4, 103,1, 120,4, 121,4, 121,7, 125,7, 126,8, 128,1, 128,5, 129,5, 130,3, 131,1, 131,6, 132,0, 148,3, 151,8. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{55}\text{H}_{54}\text{O}_2$: 746,41238; gefunden: 746,41240. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{55}\text{H}_{54}\text{O}_2$: C 88,43, H 7,29; gemessen: C 87,5, H 7,30.

7.5.108. 5-(4-Propylcyclohexyl)-12,15-bis((4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)ethynyl)-5,6-dihydro-4H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (150**)^[141]**



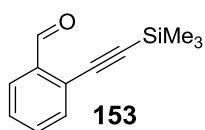
Unter N₂-Atmosphäre wurden **48f** (1,80 g, 2,4 mmol) und 0,36 g K₂CO₃ (2,1 mmol) in 30 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **58a** (1,46 g, 2,9 mmol) in 15 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben Reaktionssuspension hinzugegot. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **150** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in ungefähr 5 mL Toluol gelöst und in 30 mL eiskaltes Ethanol getropft, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Es konnten 1,74 g (80%) **150** erhalten werden. HPLC (%): 99,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 898 (100) [M⁺], 734 (10) [M⁺-164], 109 (7) [M⁺-789], 95 (7) [M⁺-803], 83 (17) [M⁺-815], 69 (27) [M⁺-829], 55 (20) [M⁺-843]. [α]_D²⁰ = 709 (c = 5,25, CH₂Cl₂, ee = 98%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,79 – 0,96 (m, 9 H), 0,97 – 1,11 (m, 5 H), 1,12 – 1,50 (m, 22 H), 1,68 – 1,93 (m, 13 H), 2,06 – 2,18 (m, 1 H), 2,44 (m, 2 H), 3,94 – 4,08 (m, 2 H), 4,57 (d, 1 H, *J* = 11,1 Hz), 4,68 (dd, 1 H, *J* = 12,1, 4,7 Hz), 7,10 – 7,16 (m, 4 H), 7,34 – 7,42 (m, 5 H), 7,43 – 7,47 (m, 2 H), 7,47 – 7,53 (m, 2 H), 7,57 (d, 1 H, *J* = 9,0 Hz), 7,87 (dd, 2 H, *J* = 8,4, 1,6 Hz), 7,93 – 7,99 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,3, 14,4, 20,0, 20,0, 29,7, 30,1, 33,3, 33,3, 33,5, 34,1, 37,0, 37,3, 38,1, 39,6, 39,7, 44,2, 44,6, 72,5, 89,6, 90,0, 90,0, 117,3, 120,5, 121,5, 121,6, 121,8, 122,9, 123,4, 126,7, 127,2, 127,3, 128,2, 128,3, 128,9, 129,1, 129,3, 129,5, 129,9, 129,9, 131,6, 133,0, 133,5, 148,1, 154,1, 157,5. HRMS *m/z* berechnet für C₆₆H₇₄O₂: 898,56888; gefunden: 898,56799. **Anal.** berechnet (%) für C₆₆H₇₄O₂: C 88,15, H 8,29; gemessen: C 88,10, H 8,50.

7.5.109. 5-(2-(4-Propylcyclohexyl)ethyl)-12,15-bis((4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)ethynyl)-5,6-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin (151**)^[141]**

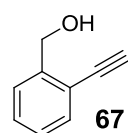


Unter N₂-Atmosphäre wurden 1,00 g **48f** (1,3 mmol) und 0,20 g K₂CO₃ (1,5 mmol) in 30 mL DMF vorgelegt und auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Gleichzeitig löste man **59** (0,87 g, 1,6 mmol) in 15 mL DMF. Diese farblose Lösung wurde nun langsam zur gelben

Reaktionssuspension hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde für 20 h bei gleicher Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 30 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der ölige gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1). Hierzu löste man den Rückstand in einer kleinen Menge des Laufmittelgemischs und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **151** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in ungefähr 5 mL Toluol gelöst und in 30 mL eiskaltes Ethanol getropft, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Es konnten 0,95 g (77%) **151** erhalten werden. HPLC (%): 99,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 926 (100) [M⁺], 734 (10) [M⁺-192], 717 (6) [M⁺-209], 95 (5) [M⁺-831], 83 (12) [M⁺-843], 69 (24) [M⁺-857], 55 (16) [M⁺-871]. [α]_D²⁰ = 748 (c = 6,78, CH₂Cl₂, ee = 99%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,81 – 0,96 (m, 14 H), 0,99 – 1,49 (m, 25 H), 1,67 – 1,78 (m, 5 H), 1,82 – 1,91 (m, 9 H), 2,10 – 2,24 (m, 1 H), 2,38 – 2,51 (m, 2 H), 3,74 (t, 1 H, *J* = 12,0 Hz), 3,96 (dd, 1 H, *J* = 11,3, 8,7 Hz), 4,41 – 4,50 (m, 1 H), 4,62 – 4,71 (m, 1 H), 7,10 – 7,15 (m, 4 H), 7,33 – 7,42 (m, 5 H), 7,43 – 7,46 (m, 2 H), 7,47 – 7,52 (m, 2 H), 7,57 (d, 1 H, *J* = 9,0 Hz), 7,87 (d, 2 H, *J* = 8,4 Hz), 7,96 (d, 2 H, *J* = 8,8 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,4, 20,0, 25,6, 33,2, 33,2, 33,5, 34,1, 34,8, 37,0, 37,5, 38,1, 39,7, 39,8, 40,0, 44,6, 74,4, 78,7, 89,6, 90,0, 117,5, 120,5, 121,4, 121,6, 121,8, 122,9, 123,3, 126,7, 127,2, 127,3, 128,2, 128,3, 128,9, 129,1, 129,4, 129,5, 129,9, 129,9, 131,5, 133,0, 133,5, 148,1, 154,1, 157,4. HRMS *m/z* berechnet für C₆₈H₇₈O₂: 926,60018; gefunden: 926,59936. **Anal.** berechnet (%) für C₆₈H₇₈O₂: C 88,07, H 8,48; gemessen: C 87,90, H 8,60.

7.5.110. 2-(Trimethylsilylethynyl)benzaldehyd (153**)**^[146]

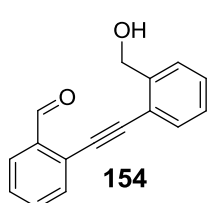
Unter N₂-Atmosphäre wurden 2,00 g 2-Brombenzaldehyd (10,6 mmol) in 40 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,7 mL Ethinyl-trimethylsilan (11,8 mmol) und 0,37 g PdCl₂(PPh₃)₂ (0,5 mmol). Die gelbe Reaktionssuspension wurde für 15 min bei RT gerührt. Nach dieser Zeit fügte man 0,10 g Cu(I)-iodid (0,5 mmol) hinzu, woraufhin sich die Reaktionsmischung schwarz verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde das Lösungsmittel mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt. Der schlammartige Rückstand wurde mit 50 mL Wasser und 50 mL MTB-Ether versetzt und aufgelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt, über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1, um **153** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und eingeeengt. Es konnten 1,50 (68%) **153** als hellbraunes Öl erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[146] GC (%): 97,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 202 (5) [M⁺], 187 (100) [M⁺-15], 169 (7) [M⁺-33], 161 (14) [M⁺-41], 143 (6) [M⁺-59], 128 (22) [M⁺-74], 115 (5) [M⁺-87], 105 (5) [M⁺-97]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,28 (s, 9 H), 7,40 – 7,46 (m, 1 H), 7,50 – 7,60 (m, 2 H), 7,91 (ddd, 1 H, *J* = 7,8, 1,4, 0,6 Hz), 10,56 (d, 1 H, *J* = 0,8 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,0, 100,3, 102,7, 127,0, 127,1, 129,0, 133,7, 133,9, 136,5, 192,0.

7.5.111. 2-Ethinylbenzylalkohol (67**)**^[147]

Unter N₂-Atmosphäre wurden **153** (35,26 g, 174,3 mmol) in 300 mL Ethanol gelöst und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu der gelben Reaktionslösung wurden dann 7,25 g NaBH₄ (191,7 mmol) in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe ließ man noch 20 min bei 0 °C weiter rühren. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig mit 100 mL Wasser gequencht und mit 500 mL MTB-Ether versetzt. Nach kurzer Rührzeit wurden die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde mit 150 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (1 x 250 mL) und ges. NaCl-Lösung (1 x 250 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Das gelbe Öl wurde nun mit 4,82 g K₂CO₃

(34,9 mmol) und 300 mL Methanol versetzt und für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 100 mL Wasser versetzt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in MTB-Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgte eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 9:1. Hierzu löste man den Rückstand im Laufmittelgemisch und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **67** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Nach Umkristallisation in einem Heptan/Toluol-Gemisch (Verhältnis 8:2) konnten 17,30 g (74%) **67** als weißer Feststoff erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[147] GC (%): 98,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 132 (100) [M^+], 115 (18) [$\text{M}^+ - 17$], 103 (100) [$\text{M}^+ - 29$], 89 (9) [$\text{M}^+ - 43$], 77 (63) [$\text{M}^+ - 55$], 75 (18) [$\text{M}^+ - 57$], 63 (14) [$\text{M}^+ - 69$], 51 (21) [$\text{M}^+ - 81$]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2,21 (t, 1 H, $J = 6,4$ Hz), 3,33 (s, 1 H), 4,83 (d, 2 H, $J = 6,3$ Hz), 7,23 – 7,29 (m, 1 H), 7,36 (td, 1 H, $J = 7,6, 1,3$ Hz), 7,44 (dd, 1 H, $J = 7,7, 1,2$ Hz), 7,50 (dd, 1 H, $J = 7,6, 1,3$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 63,8, 81,3, 82,0, 120,2, 127,3, 127,4, 129,2, 132,8, 143,2. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$: 132,05752; gefunden: 132,05665.

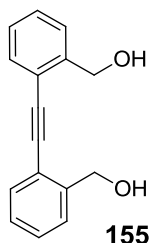
7.5.112. 2-(2-(Hydroxymethyl)phenylethynyl)benzaldehyd (**154**)^[146]



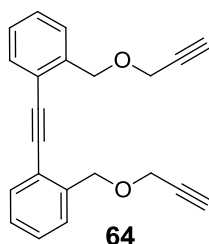
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 8,00 g 2-Brombenzaldehyd (42,4 mmol) in 120 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **67** (5,41 g, 40,3 mmol) und 1,49 g $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2,1 mmol). Die gelbe Reaktionssuspension wurde für 15 min bei RT gerührt. Nach dieser Zeit fügte man 0,40 g Cu(I)-iodid (2,10 mmol) hinzu, woraufhin sich die Reaktionsmischung dunkelgrün verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 200 mL Wasser geschüttet und mit 250 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 100 mL), über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 9:1, um **154** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und eingeeengt. Das erhaltene braune Öl wurde in einer Mischung aus Heptan/Ethylacetat (Verhältnis 7:3) umkristallisiert. Es konnten 5,20 g (50%) **154** als gelber Feststoff erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[148]

GC (%): 96,1. GC-MS (EI): m/z (%) = 236 (6) [M^+], 218 (80) [M^+-18], 207 (100) [M^+-29], 189 (48) [M^+-47], 178 (83) [M^+-58], 165 (35) [M^+-71], 152 (18) [M^+-84], 139 (5) [M^+-97], 130 (8) [M^+-106], 118 (5) [M^+-118], 102 (7) [M^+-134], 89 (8) [M^+-147], 76 (8) [M^+-160]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2,54 (d, 1 H, $J = 5,8$ Hz), 4,83 – 5,05 (m, 2 H), 7,28 – 7,55 (m, 4 H), 7,55 – 7,72 (m, 3 H), 7,93 (dd, 1 H, $J = 7,7, 1,4$ Hz). 10,53 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 63,9, 90,0, 93,6, 120,8, 125,7, 127,6, 128,8, 129,0, 129,5, 132,6, 133,6, 133,8, 135,8, 143,0. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$: 237,09155; gefunden: 237,09092.

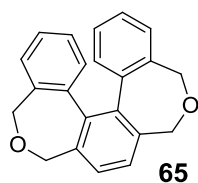
7.5.113. 2,2'-Bis-hydroxymethyl-diphenylacetylen (**155**)^[147]



Unter N_2 -Atmosphäre wurde **154** (4,50 g, 18,3 mmol) in 70 mL Ethanol gelöst und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu der dunkelgelben Reaktionslösung wurden dann 0,76 g NaBH_4 (20,1 mmol) in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe ließ man noch 20 min bei 0 °C weiter rühren. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig mit 10 mL Wasser gequencht. Das Ethanol wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zurückbleibende feuchte Feststoffrückstand wurde in 100 mL MTB-Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen (1 x 30 mL), über NaSO_4 getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Der beigefarbene Feststoff konnte durch Umkristallisation in Toluol aufgereinigt werden. Es wurden 3,00 g (68%) **155** als weißer Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[149] GC (%): 99,0. GC-MS (EI): m/z (%) = 238 (1) [M^+], 220 (79) [M^+-18], 202 (12) [M^+-36], 191 (100) [M^+-47], 178 (21) [M^+-60], 165 (33) [M^+-73], 152 (9) [M^+-86], 139 (5) [M^+-99], 119 (17) [M^+-119], 115 (8) [M^+-123], 103 (5) [M^+-135], 91 (9) [M^+-147], 77 (8) [M^+-161]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 4,75 (d, 4 H, $J = 6,0$ Hz), 5,36 (t, 2 H, $J = 5,7$ Hz), 7,30 (td, 2 H, $J = 7,5, 1,3$ Hz), 7,43 (td, 2 H, $J = 7,6, 1,3$ Hz), 7,52 (dd, 2 H, $J = 7,6, 1,3$ Hz), 7,57 (dd, 2 H, $J = 7,7, 1,2$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO): δ [ppm] = 61,2, 61,3, 91,4, 119,7, 126,3, 126,7, 128,7, 131,5, 143,9. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 238,09938; gefunden: 238,09873.

7.5.114. 1,2-Bis(2-((prop-2-yn-1-yloxy)methyl)phenyl)acetylen (64**)^[81]**

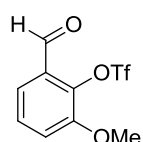
Unter N₂-Atmosphäre wurden 3,99 g NaH (99,7 mmol, 60% Öl-Dispersion) in 200 mL THF vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **155** (6,00 g, 24,9 mmol), welches zuvor in 15 mL THF gelöst wurde. Die graue Suspension wurde für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 11,0 mL Propargylbromid (102,1 mmol, 80% in Toluol). Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Daraufhin schüttete man die Reaktionsmischung auf 300 mL Eiswasser und extrahierte mit 200 mL MTB-Ether. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mittels Toluol. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert und vereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Umkristallisation in Heptan konnten 3,25 g (41%) **64** als weißer Feststoff erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[111] GC (%): 99,2. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 314 (5) [M⁺], 275 (7) [M⁺-39], 257 (13) [M⁺-57], 245 (16) [M⁺-69], 229 (38) [M⁺-85], 219 (100) [M⁺-95], 203 (48) [M⁺-111], 189 (61) [M⁺-125], 178 (51) [M⁺-136], 165 (39) [M⁺-149], 152 (12) [M⁺-162], 141 (7) [M⁺-173], 128 (7) [M⁺-186], 115 (12) [M⁺-199], 101 (7) [M⁺-213], 91 (8) [M⁺-223], 77 (5) [M⁺-237]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2,46 (t, 2 H, *J* = 2,4 Hz), 4,28 (d, 4 H, *J* = 2,4 Hz), 4,88 (s, 4 H), 7,30 (td, 2 H, *J* = 7,5, 1,4 Hz), 7,37 (td, 2 H, *J* = 7,6, 1,4 Hz), 7,54 (ddd, 4 H, *J* = 20,6, 7,6, 1,3 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 57,7, 69,9, 74,7, 79,8, 91,5, 122,0, 127,6, 127,9, 128,7, 132,2, 139,1. HRMS *m/z* berechnet für C₂₂H₁₈O₂: 314,13068; gefunden: 314,13018.

7.5.115. 1,3,6,8-Tetrahydrobenzo[*c*]benzo[5',6']oxepino[3',4':5,6]benzo[*e*]oxepin (65**)^[81]**

Unter N₂-Atmosphäre wurden **64** (0,50 g, 1,6 mmol) und 0,83 g PPh₃ (3,2 mmol) in 100 mL *n*-Decan zusammengegeben. Die farblose Reaktionslösung wurde unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgte die Zugabe von 0,25 mL CpCo(CO)₂ (1,9 mmol), welches zuvor in 20 mL *n*-Decan gelöst wurde. Dabei verfärbte sich die Reaktionsmischung

rötlich. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 140 °C erhitzt und für 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Man ließ auf RT abkühlen und versetzte die trübe Reaktionsmischung mit ca. 10 mL CH₂Cl₂. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Ethylacetat im Verhältnis 9:1. Hierzu wurde die gesamte Reaktionsmischung auf eine breite mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **65** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Toluol konnten 0,20 g (40%) **65** als weißer Feststoff erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[81] HPLC (%): 98,9. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 314 (100) [M⁺], 295 (7) [M⁺-19], 281 (12) [M⁺-33], 267 (29) [M⁺-47], 253 (45) [M⁺-61], 239 (34) [M⁺-75], 226 (10) [M⁺-88], 215 (10) [M⁺-99], 202 (7) [M⁺-112], 189 (6) [M⁺-125], 178 (7) [M⁺-136], 165 (10) [M⁺-149], 152 (5) [M⁺-162], 126 (9) [M⁺-188], 113 (5) [M⁺-201]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4,07 (d, 2 H, *J* = 11,5 Hz), 4,38 – 4,76 (m, 6 H), 6,62 (dd, 2 H, *J* = 7,7, 1,2 Hz), 7,03 (td, 2 H, *J* = 7,6, 1,3 Hz), 7,28 (td, 2 H, *J* = 6,9, 6,4, 1,2 Hz), 7,39 – 7,53 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 67,6, 127,6, 127,9, 129,4, 129,5, 130,8, 135,5, 136,3, 138,1, 139,4. HRMS *m/z* berechnet für C₂₂H₁₈O₂: 314,13068; gefunden: 314,12978.

7.5.116. 2-Trifluoromethylsulfonyloxy-3-methoxybenzaldehyd (**156**)^[150]

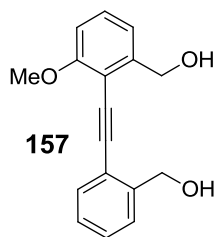


156

Unter N₂-Atmosphäre wurden 80,00 g *o*-Vanillin (520,6 mmol) und 2,54 g DMAP (20,8 mmol) in 900 mL CH₂Cl₂ suspendiert. Unter Rühren erfolgte nun die Zugabe von 110 mL Triethylamin (793,5 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 120 mL Tf₂O (727,3 mmol). Die Reaktionsmischung wurde allmählich auf RT erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Der Ansatz wurde auf Eiswasser geschüttet und ausgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 400 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der Rückstand wurde in wenig Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **156** zu eluieren. Das Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte 102,00 g (66%) **156** als hellbraunes Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[151] GC (%): 95,1. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 284 (53) [M⁺], 151 (100) [M⁺-133], 136 (15) [M⁺-148], 123 (8) [M⁺-161], 108 (23) [M⁺-176], 93 (17) [M⁺-191], 77 (11) [M⁺-207], 69 (11) [M⁺-215], 65 (16) [M⁺-219], 52 (16) [M⁺-232], 41 (5) [M⁺-243]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,97 (s, 3 H), 7,32 (dd, 1 H, *J* = 8,2, 1,6 Hz), 7,48 (t, 1 H, *J* = 8,0 Hz), 7,50 – 7,54 (m, 1 H), 10,25 (s, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,0, 42,7, 56,6, 118,6, 118,7

(q, $J = 321$ Hz), 121,2, 129,1, 129,6, 139,3, 151,7, 186,7. HRMS m/z berechnet für $C_9H_7F_3O_5S_2$: 283,99663; gefunden: 283,99622.

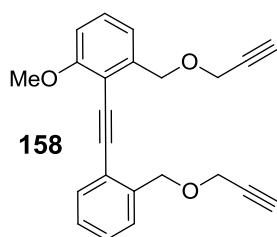
7.5.117. [2-(2-Hydroxymethyl-phenylethynyl)-3-methoxy-phenyl]-methanol (**157**)^[146,147]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **156** (10,40 g, 36,5 mmol) in 120 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **67** (5,08 g, 36,5 mmol) und 1,28 g $PdCl_2(PPh_3)_2$ (1,8 mmol). Die gelbe Reaktionssuspension wurde für 15 min bei RT gerührt. Nach dieser Zeit fügte man 0,35 g Cu(I)-iodid (1,83 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die schwarze Reaktionsmischung auf 200 mL Wasser geschüttet und mit 250 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 100 mL), über $NaSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch CH_2Cl_2 /Ethylacetat im Verhältnis 9:1, um das Rohprodukt zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und eingeeengt. Das erhaltene braune Öl wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt. Unter N_2 -Atmosphäre wurden 5,00 g des braunen Öls (18,8 mmol) in 80 mL Ethanol gelöst und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu der dunkelgelben Reaktionslösung wurden dann 0,78 g $NaBH_4$ (20,7 mmol) in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe ließ man noch 20 min bei 0 °C weiter rühren. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig mit 10 mL Wasser gequencht. Das Ethanol wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zurückbleibende feuchte Feststoffrückstand wurde in 100 mL MTB-Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen (1 x 30 mL), über $NaSO_4$ getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Der beigefarbene Feststoff konnte durch Umkristallisation in Toluol aufgereinigt werden. Es konnten 3,00 g (68%) **157** als weißer Feststoff erhalten. GC (%): 99,0. GC-MS (EI): m/z (%) = 268 (11) [M^+], 250 (100) [M^+-18], 235 (37) [M^+-33], 219 (22) [M^+-49], 207 (35) [M^+-61], 189 (22) [M^+-79], 178 (40) [M^+-90], 165 (20) [M^+-103], 149 (16) [M^+-119], 132 (9) [M^+-136], 119 (14) [M^+-149], 105 (5) [M^+-163], 91 (12) [M^+-177], 77 (6) [M^+-191]. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 2,48 (s, 1 H), 3,58 (s, 1 H), 3,94 (s, 3 H), 4,85 (d, 4 H, $J = 20,6$ Hz), 6,87 (dd, 1 H, $J = 8,3, 0,9$ Hz), 7,09 (dd, 1 H, $J = 7,7, 0,9$ Hz), 7,27 – 7,39 (m, 4 H), 7,53 – 7,59 (m, 1 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 56,0, 64,1, 64,8, 87,9, 96,6, 109,8, 110,6, 120,0, 122,3, 127,8, 128,4, 128,7, 129,8, 132,1, 143,0, 144,0, 160,4. HRMS m/z berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$: 268,10995;

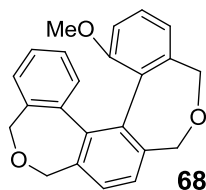
gefunden: 268,10946. **Anal.** berechnet (%) für $C_{17}H_{16}O_3$: C 76,10, H 6,01; gemessen: C 76,00, H 6,20.

7.5.118. 1-Methoxy-3-((prop-2-yn-1-yloxy)methyl)-2-((2-((prop-2-yn-1-yloxy)methyl)-phenyl)ethynyl)benzol (158**)**^[81]



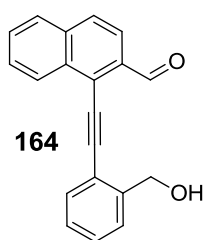
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1,95 g NaH (48,7 mmol, 60% Öl-Dispersion) in 100 mL THF vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **157** (3,30 g, 12,2 mmol), welches zuvor in 10 mL THF gelöst wurde. Die graue Suspension wurde für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 5,3 mL Propargylbromid (49,2 mmol, 80% in Toluol). Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Daraufhin schüttete man die Reaktionsmischung auf 200 mL Eiswasser und extrahierte mit 150 mL MTB-Ether. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 100 mL), über $NaSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mittels Toluol. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert und vereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnten 3,00 g (69%) **158** als gelbes Öl erhalten werden. GC (%): 96,2. GC-MS (EI): m/z (%) = 344 (22) [M^+], 299 (6) [M^+-45], 287 (6) [M^+-57], 275 (18) [M^+-69], 265 (6) [M^+-79], 259 (21) [M^+-85], 249 (100) [M^+-95], 234 (46) [M^+-110], 219 (37) [M^+-125], 202 (31) [M^+-142], 189 (47) [M^+-155], 178 (63) [M^+-166], 165 (42) [M^+-179], 152 (18) [M^+-192], 139 (8) [M^+-205], 115 (18) [M^+-229], 91 (10) [M^+-253], 39 (16) [M^+-305]. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 2,45 (q, 2 H, J = 2,5 Hz), 3,93 (s, 3 H), 4,29 (dd, 4 H, J = 9,6, 2,4 Hz), 4,89 (d, 4 H, J = 21,0 Hz), 6,86 (dd, 1 H, J = 8,4, 1,0 Hz), 7,13 (dd, 1 H, J = 7,7, 0,9 Hz), 7,26 – 7,38 (m, 3 H), 7,49 – 7,54 (m, 1 H), 7,57 (dd, 1 H, J = 7,6, 1,4 Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 56,0, 57,8, 57,8, 69,9, 70,1, 74,6, 74,7, 79,8, 80,0, 87,8, 96,1, 109,8, 111,3, 119,9, 122,3, 127,4, 127,7, 128,5, 129,4, 132,0, 139,2, 140,9, 160,3.

7.5.119. 12-Methoxy-1,3,6,8-tetrahydrobenzo[*c*]benzo[5',6']oxepino[3',4':5,6]-benzo[*e*]oxepin (68**)^[81]**



Unter N₂-Atmosphäre wurden **158** (2,50 g, 67,0 mmol) und 3,66 g PPh₃ (13,9 mmol) in 200 mL *n*-Decan zusammengegeben. Die farblose Reaktionslösung wurde unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgte die Zugabe von 0,95 mL CpCo(CO)₂ (7,1 mmol), welches zuvor in 50 mL *n*-Decan gelöst wurde. Dabei verfärbte sich die Reaktionsmischung rötlich. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 140 °C erhitzt und für 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Man ließ auf RT abkühlen und versetzte die trübe Reaktionsmischung mit ca. 20 mL CH₂Cl₂. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Ethylacetat im Verhältnis 9:1. Hierzu wurde die gesamte Reaktionsmischung auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **68** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Ethanol konnten 1,10 g (45%) **68** als weißer Feststoff erhalten werden. GC (%): 97,7. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 344 (100) [M⁺], 329 (6) [M⁺-15], 311 (9) [M⁺-33], 297 (16) [M⁺-47], 277 (16) [M⁺-127], 269 (11) [M⁺-75], 252 (18) [M⁺-92], 239 (18) [M⁺-105], 226 (7) [M⁺-118], 215 (6) [M⁺-129], 142 (8) [M⁺-202], 134 (6) [M⁺-210], 119 (5) [M⁺-225]. [α]_D²⁰ = 88 (c = 7,90, CH₂Cl₂, ee = 100%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2,92 (s, 3 H), 4,14 (m, 2 H), 4,36 (d, 1 H, *J* = 11,1 Hz), 4,46 (d, 1 H, *J* = 10,9 Hz), 4,55 (d, 2 H, *J* = 11,4 Hz), 4,63 (dd, 2 H, *J* = 11,0, 5,1 Hz), 6,55 – 6,65 (m, 2 H), 6,96 (td, 1 H, *J* = 7,6, 1,4 Hz), 7,07 (dd, 1 H, *J* = 7,5, 1,0 Hz), 7,19 – 7,25 (m, 1 H), 7,31 (m, 1 H), 7,31 (dd, 1 H, *J* = 8,3, 7,4 Hz), 7,40 – 7,49 (m, 3 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 54,3, 67,4, 67,4, 67,5, 67,6, 111,1, 121,5, 127,1, 127,3, 127,6, 129,0, 129,2, 129,4, 129,7, 134,4, 134,8, 135,3, 136,2, 136,4, 139,6, 141,0, 154,7. HRMS *m/z* berechnet für C₂₃H₂₀O₃: 344,14125; gefunden: 344,14068. **Anal.** berechnet (%) für C₂₃H₂₀O₃: C 80,21, H 5,85; gemessen: C 79,60, H 6,00.

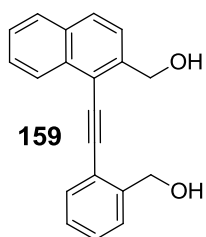
7.5.120. 1-(2-Hydroxymethyl-phenylethynyl)-2-naphthylaldehyd (164**)^[146]**



Unter N₂-Atmosphäre wurden 10,00 g 1-Bromo-2-naphthylaldehyd (40,8 mmol) in 75 mL THF und 100 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 5,68 g (2-Ethynylphenyl)methanol (40,8 mmol) und 1,43 g PdCl₂(PPh₃)₂ (2,0 mmol). Die gelbe Reaktionssuspension wurde für 15 min bei RT gerührt. Nach dieser Zeit

fügte man 0,39 g Cu(I)-iodid (2,1 mmol) hinzu, woraufhin sich die Reaktionsmischung braun verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 200 mL Wasser geschüttet und mit 200 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 50 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (1 x 100 mL), über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch CH₂Cl₂/Ethylacetat im Verhältnis 9:1, um **164** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und eingeeengt. Die anschließende Umkristallisation in Toluol lieferte 9,20 g (76%) **164** als beigefarbenen Feststoff. GC (%): 96,4. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 286 (61) [M⁺], 268 (80) [M⁺-18], 257 (94) [M⁺-29], 239 (95) [M⁺-47], 229 (100) [M⁺-57], 215 (49) [M⁺-71], 202 (21) [M⁺-84], 189 (5) [M⁺-97], 181 (13) [M⁺-105], 152 (21) [M⁺-134], 139 (6) [M⁺-147], 128 (9) [M⁺-158], 119 (9) [M⁺-167], 113 (13) [M⁺-173], 101 (5) [M⁺-185]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2,29 (t, 1 H, *J* = 6,0 Hz), 5,03 (d, 2 H, *J* = 5,8 Hz), 7,33 – 7,51 (m, 2 H), 7,54 – 7,77 (m, 4 H), 7,84 – 8,02 (m, 3 H), 8,55 – 8,65 (m, 1 H), 10,81 – 10,85 (m, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 64,0, 87,7, 99,8, 102,7, 122,6, 126,7, 127,2, 127,6, 127,7, 127,9, 128,5, 129,1, 129,4, 129,7, 132,8, 133,2, 134,2, 135,8, 142,8, 192,0. HRMS *m/z* berechnet für C₂₀H₁₄O₂: 286,09938; gefunden: 286,09871. **Anal.** berechnet (%) für C₂₀H₂₁O₂: C 83,90, H 4,93; gemessen: C 83,40, H 4,90.

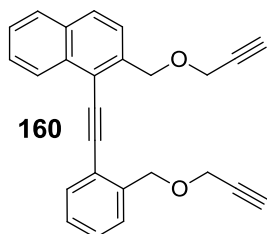
7.5.121. [2-(2-Hydroxymethyl-naphthalin-1-yl-ethinyl)phenyl]-methanol (**159**)^[147]



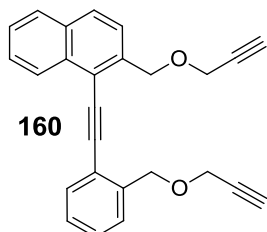
Unter N₂-Atmosphäre wurden **164** (9,00 g, 30,3 mmol) in 150 mL Ethanol und 10 mL THF gelöst und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu der dunkelgelben Reaktionslösung wurden dann 1,26 g NaBH₄ (33,3 mmol) in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe ließ man noch 30 min bei 0 °C weiter rühren. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig mit 20 mL Wasser gequencht. Das Ethanol wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zurückbleibende feuchte Feststoffrückstand wurde in 200 mL MTB-Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen (1 x 50 mL), über NaSO₄ getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Die anschließende Umkristallisation in Toluol lieferte 7,00 g (78%) **159** als weißen Feststoff. GC (%): 97,0. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 288 (16) [M⁺], 270 (100) [M⁺-18], 253 (12) [M⁺-35], 241 (73) [M⁺-47], 226 (25) [M⁺-62], 215 (12) [M⁺-73], 202 (5) [M⁺-86], 169 (8) [M⁺-119], 154 (11) [M⁺-134], 141 (8) [M⁺-147], 119 (13) [M⁺-169]. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 4,86 (d,

2 H, $J = 5,1$ Hz), 4,97 (d, 2 H, $J = 5,3$ Hz), 5,42 (t, 1 H, $J = 5,6$ Hz), 5,50 (t, 1 H, $J = 5,7$ Hz), 7,37 (td, 1 H, $J = 7,5, 1,3$ Hz), 7,47 (t, 1 H, $J = 7,6, 1,4$ Hz), 7,56 – 7,64 (m, 2 H), 7,65 – 7,71 (m, 2 H), 7,77 (d, 1 H, $J = 8,5$ Hz), 7,96 – 8,05 (m, 2 H), 8,40 (dd, 1 H, $J = 8,4, 1,1$ Hz). ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO): δ [ppm] = 61,5, 61,7, 89,2, 95,4, 97,2, 116,1, 119,9, 124,7, 125,3, 126,2, 126,5, 126,9, 127,3, 128,3, 128,6, 128,9, 131,8, 131,8, 132,3, 143,2, 143,8. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$: 288,11503; gefunden: 288,11188. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C 83,31, H 5,59; gemessen: C 82,80, H 5,50.

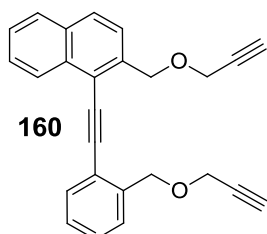
7.5.122. Syntheseversuch von 2-Prop-2-ynyloxymethyl-1-(2-prop-2-ynyloxymethyl-phenylethynyl)-naphthalin (**160**)^[81]



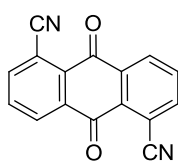
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 3,23 g NaH (80,7 mmol, 60% Öl-Dispersion) in 200 mL THF vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **159** (6,00 g, 20,2 mmol), welches zuvor in 15 mL THF gelöst wurde. Die gelb-graue Suspension wurde für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 9,0 mL Propargylbromid (83,5 mmol, 80% in Toluol). Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Daraufhin schüttete man die Reaktionsmischung auf 300 mL Eiswasser und extrahierte mit 250 mL MTB-Ether. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2 x 150 mL), über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte eine Säulenchromatographie mittels Toluol. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Das Hauptprodukt wurde isoliert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück. Die nachfolgende GC-MS Untersuchung zeigte, dass ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt **160** und dem monosubstituierten Nebenprodukt im Verhältnis 1:1,5 vorliegt.

7.5.123. Syntheseversuch von 2-Prop-2-ynyloxymethyl-1-(2-prop-2-ynyloxymethyl-phenylethynyl)-naphthalin (160)^[81]

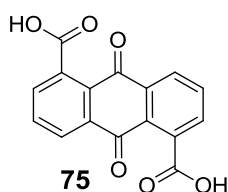
Unter N₂-Atmosphäre wurden 1,08 g NaH (26,9 mmol, 60% Öl-Dispersion) in 50 mL THF vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **159** (2,00 g, 6,7 mmol), welches zuvor in 10 mL THF gelöst wurde. Die gelb-graue Suspension wurde für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 3,0 mL Propargylbromid (27,84 mmol, 80% in Toluol). Es wurde über mehrere Tage bei RT gerührt. Eine nach dieser Zeit entnommene Probe wurde mittels GC-MS untersucht und zeigte ein ähnliches Verhältnis von Hauptprodukt und monosubstituiertem Nebenprodukt. Die nachfolgende Erhöhung der Reaktionstemperatur verbesserte den Umsatz nicht.

7.5.124. Syntheseversuch von 2-Prop-2-ynyloxymethyl-1-(2-prop-2-ynyloxymethyl-phenylethynyl)-naphthalin (160)^[81]

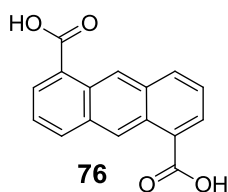
Unter N₂-Atmosphäre wurden 1,75 g NaH (43,7 mmol, 60% Öl-Dispersion) in 60 mL DMF vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **159** (2,60 g, 8,8 mmol), welches zuvor in 10 mL DMF gelöst wurde. Die orange-graue Suspension wurde für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 4,0 mL Propargylbromid (37,1 mmol, 80% in Toluol). Das Eisbad wurde entfernt und die Temperatur allmählich auf 80 °C erhöht. Nach 24 h bei ließ man die Reaktionsmischung auf RT abkühlen und schüttete diese auf 200 mL Wasser. Die Produktbestandteile wurden mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit MTB-Ether extrahiert (1 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingengt. Durch die nachfolgende Säulenchromatographie mittels Toluol konnte die Hauptkomponente abgetrennt werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein braunes Öl zurück. Die Umkristallisation in Ethanol lieferte 1,10 g eines gelben Feststoffs. Bei diesem Feststoff handelte es sich leider um das monosubstituierte Nebenprodukt.

7.5.125. 1,5-Dicyano-9,10-anthrachinon (74)^[152]**74**

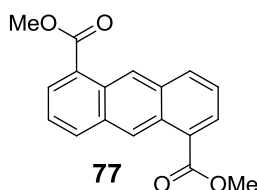
Unter N₂-Atmosphäre wurden 10,00 g 1,5-Dichloranthrachinon (34,6 mmol) und 9,20 g CuCN (102,7 mmol) in 50 mL DMAc zusammen gegeben. Die gelbe Reaktionssuspension wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die nun braun verfärbte Reaktionsmischung wurde auf 80 °C abgekühlt und auf 700 g Eis geschüttet. Der braune Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Daraufhin füllte man den an Luft getrockneten Feststoff zusammen mit 500 mL 3 N HNO₃ in einen 1L-Reaktionskolben. Es wurde für 4 h bei 60 °C gerührt. Nach Filtration der braunen Reaktionsmischung und Waschen mit Wasser wurde der Feststoff im Trockenschrank bis zur Massenkonzanz getrocknet. Es konnten 8,10 g (58%, Gehalt: 63,7%) **74** als brauner Feststoff erhalten werden. GC (%): 63,7. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 258 (100) [M⁺], 230 (40) [M⁺-28], 202 (52) [M⁺-56], 175 (23) [M⁺-83], 101 (17) [M⁺-157], 75 (15) [M⁺-183], 50 (9) [M⁺-208].

7.5.126. 9,10-Dihydro-9,10-dioxoanthracen-1,5-dicarbonsäure (75)^[152]**75**

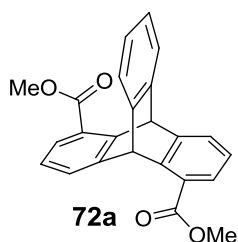
74 (5,00 g, 12,33 mmol, Gehalt: 63,7%) wurde in eine Mischung aus 100 mL Wasser und 200 mL konz. H₂SO₄ gegeben und auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur schüttete man die ca. 80 °C heiße Lösung auf 500 g Eis. Der entstandene hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bis zur Massenkonzanz getrocknet. Es konnten 4,90 g (97%, Gehalt: 72,2%) **75** als hellbrauner Feststoff erhalten werden. GC (%): 72,2. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 440 (5) [M⁺(TMS)₂], 425 (100) [(M⁺(TMS)₂)-15], 410 (5) [(M⁺(TMS)₂)-30], 351 (27) [(M⁺(TMS)₂)-89], 336 (8) [(M⁺(TMS)₂)-104], 308 (10) [(M⁺(TMS)₂)-132], 262 (24) [(M⁺(TMS)₂)-178], 234 (28) [(M⁺(TMS)₂)-206], 206 (20) [(M⁺(TMS)₂)-234], 178 (10) [(M⁺(TMS)₂)-262], 150 (28) [(M⁺(TMS)₂)-290], 131 (12) [(M⁺(TMS)₂)-309], 75 (65) [(M⁺(TMS)₂)-365], 45 (12) [(M⁺(TMS)₂)-395].

7.5.127. Anthracen-1,5-dicarbonsäure (76)^[152]

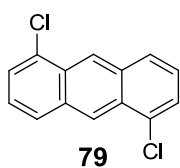
75 (4,00 g, 9,8 mmol, Gehalt: 72,2%) und 10,46 g Zink (160,0 mmol) wurden in 200 mL 20%iger NH_4OH -Lösung (125 mL 32%iger NH_3 und 75 mL Wasser) gegeben und für 4 h bei Siedetemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde die orange-rote Reaktionsmischung abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 250 mL Wasser versetzt und unter Rühren auf eine Temperatur von 0 °C gebracht. Nun erfolgte die Zugabe von 150 mL 2 M HCl, woraufhin ein Farbumschlag von orange nach hellgelb sowie ein deutlicher Niederschlag beobachtet werden konnte. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine Nutsche abgesaugt und im Trockenschrank bis zur Massenkonzanz getrocknet. Es konnten 3,80 g (95%, Gehalt: 65,0%) **76** als gelb-grauer Feststoff erhalten werden. GC (%): 65,0.

7.5.128. 1,5-Di(methoxycarbonyl)-anthracen (77)^[152]

3,80 g von **76** (9,3 mmol, Gehalt: 65,0%) wurden in 400 mL MeOH und 4 mL konz. H_2SO_4 gegeben und unter Rühren auf Siedetemperatur erhitzt. Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wurde für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 100 mL Wasser. Die Produktbestandteile wurden mit CH_2Cl_2 extrahiert (3 x 100 mL). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde eine Säulenchromatographie mittels CH_2Cl_2 durchgeführt. Dazu löste man den Rückstand wieder in so wenig CH_2Cl_2 wie möglich und gab diesen auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **77** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die anschließende Umkristallisation in einem Toluol/2-Propanol-Gemisch lieferte 1,40 g (51%) **77** als hellgelbe Nadeln. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[153] GC (%): 99,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 294 (100) [M^+], 263 (45) [M^+-31], 235 (24) [M^+-59], 220 (12) [M^+-74], 203 (12) [M^+-91], 176 (12) [M^+-118], 164 (6) [M^+-130], 116 (6) [M^+-178], 102 (6) [M^+-192], 88 (5) [M^+-206]. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4,05 (s, 6 H), 7,51 (dd, 2 H, J = 8,5, 7,0 Hz), 8,28 (ddd, 2 H, J = 8,5, 5,1, 1,2 Hz), 9,64 (s, 2 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 52,2, 124,3, 126,3, 128,6, 131,5, 133,0, 135,1, 167,8. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$: 294,08855; gefunden: 294,08921.

7.5.129. 2,7-Di(methoxycarbonyl)-tritycen (72a)^[101]

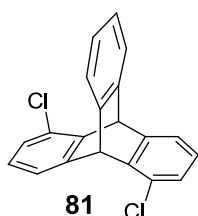
Unter N₂-Atmosphäre wurde **77** (0,50 g, 1,7 mmol) in 15 mL THF gelöst und auf Siedetemperatur erhitzt. Daraufhin erfolgte die langsame Zugabe von 0,25 g Anthranilsäure (1,8 mmol), gelöst in 10 mL THF. Danach erfolgte die Zugabe von 0,15 mL Amylnitrit (1,1 mmol) und weiteren 0,10 g Anthranilsäure (0,7 mmol). Es wurde für 2 h bei Siedetemperatur gerührt. Die rotbraune Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune Feststoffrückstand wurde mit 0,31 g Maleinsäureanhydrid (3,2 mmol) und 10 mL Xylol versetzt und für 1 h bei Siedetemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT erfolgte die Zugabe von 30 mL CH₂Cl₂ und 30 mL Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 5%iger KOH (2 x 10 mL) und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Der gelb-braune Feststoffrückstand wurde in wenig Toluol gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **72a** zu eluieren. Die nachfolgende Umkristallisation in einem Ethanol/Toluol-Gemisch im Verhältnis 9:1 lieferte 50 mg (8%) als weißen Feststoff. Das gemessene ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein.^[101] HPLC (%): 99,1. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 370 (75) [M⁺], 339 (18) [M⁺-31], 323 (5) [M⁺-47], 310 (17) [M⁺-60], 279 (100) [M⁺-91], 252 (42) [M⁺-118], 250 (40) [M⁺-120], 239 (5) [M⁺-131], 177 (5) [M⁺-193], 154 (6) [M⁺-216], 125 (10) [M⁺-245], 113 (6) [M⁺-257]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,98 (s, 6 H), 6,89 (s, 2 H), 6,97 – 7,09 (m, 4 H), 7,47 (dd, 2 H, *J* = 5,3, 3,2 Hz), 7,62 (ddd, 4 H, *J* = 7,2, 6,2, 1,2 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 50,2, 52,0, 124,3, 125,0, 125,6, 127,0, 128,5, 144,6, 146,6, 147,5, 167,5. HRMS *m/z* berechnet für C₂₄H₁₈O₄: 370,12051; gefunden: 370,12022.

7.5.130. 1,5-Dichloranthracen (79)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 8,00 g Dichloranthrachinon (27,7 mmol) in 100 mL 1-Pentanol vorgelegt. Unter Rühren erfolgte die Zugabe von 4,72 g NaBH₄ (124,7 mmol) in kleinen Portionen. Dabei stieg die Temperatur auf ca. 35 °C an. Nach 15 minütiger Rührzeit wurde die grün-graue Reaktionsmischung auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 2 h wurde die Heizung entfernt und man ließ auf RT abkühlen. Nun erfolgte die Zugabe von 80 mL 50%iger H₂SO₄, wobei sich

ein grüner Niederschlag bildete. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 400 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die sich nicht lösenden Feststoffbestandteile wurden über Celite filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, woraufhin ein orangefarbener feuchter Feststoffrückstand zurückblieb. Dieser wurde in 150 mL CH_2Cl_2 gelöst und mehrmals mit Wasser gewaschen (5 x 50 mL). Die organische Phase wurde abgetrennt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mittels Toluol durchgeführt. Hierzu löste man das Rohprodukt in heißem Toluol und gab dieses auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule, um **79** zu eluieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation in Heptan konnten 3,15 g (46%) **79** als weiße Kristalle erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[154] GC (%): 99,0. GC-MS (EI): m/z (%) = 246 (100) [M^+], 211 (8) [M^+-35], 176 (45) [M^+-70], 150 (7) [M^+-96], 123 (16) [M^+-123], 105 (5) [M^+-141], 88 (16) [M^+-158], 75 (5) [M^+-171]. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,40 (dd, 2 H, J = 8,5, 7,2 Hz), 7,60 (d, 2 H, J = 7,2 Hz), 7,99 (d, 2 H, J = 8,5 Hz), 8,83 (s, 2 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 124,3, 125,5, 126,1, 128,1, 129,4, 131,8, 132,8. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$: 246,00031; gefunden: 245,99976. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$: C 68,04, H 3,26; gemessen: C 68,40, H 3,30.

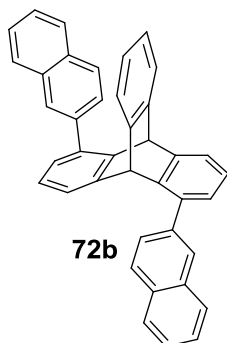
7.5.131. 2,7-Dichlortriptycen (**81**)^[102]



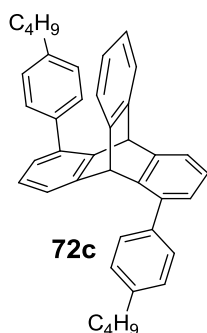
Unter N_2 -Atmosphäre wurden **79** (1,00 g, 4,0 mmol) und 1,23 g α -(Trimethylsilyl)phenyl-triflat (4,0 mmol) in 60 mL Acetonitril vorgelegt. Zur gelben Reaktionssuspension wurden 1,83 g CsF (12,0 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Dabei veränderte sich die Farbe von gelb nach rosa. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und mit 30 mL Acetonitril nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der weiße Feststoffrückstand wurde in heißem Heptan gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Nach Abtrennung von unverbrauchtem **79** veränderte man das Laufmittelgemisch zu Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1, um **81** zu eluieren. Nach Einengen der Produktfraktionen blieb ein weißer Feststoff zurück. Dieser wurde in Heptan umkristallisiert. Es konnten 0,82 g (62%) **81** als weiße Nadeln erhalten werden. GC (%): 98,5. GC-MS (EI): m/z (%) = 322 (38) [M^+], 287 (54) [M^+-35], 252 (100) [M^+-70], 224 (5) [M^+-98], 176 (9) [M^+-146], 143 (9) [M^+-179], 125 (23) [M^+-197], 112 (5) [M^+-210]. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5,92 (s, 2 H), 6,90 – 6,97 (m, 2 H), 7,00 – 7,08 (m, 4 H), 7,29 – 7,35 (m, 2 H), 7,42 – 7,48 (m, 2 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 50,7, 122,5,

124,2, 125,7, 126,0, 126,5, 129,6, 142,6, 144,1, 146,8. HRMS m/z berechnet für $C_{20}H_{12}Cl_2$: 322,03160; gefunden: 322,03123. **Anal.** berechnet (%) für $C_{20}H_{12}Cl_2$: C 74,32, H 3,74; gemessen: C 74,40, H 3,60.

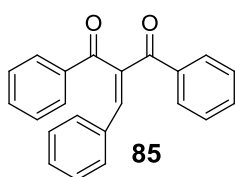
7.5.132. 2,7-Di(2-naphthyl)-tritycycen (**72b**)^[155]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden **81** (0,70 g, 2,2 mmol) und 1,15 g 2-Naphthylboronsäure (6,5 mmol) in 30 mL THF vorgelegt. Gleichzeitig wurden 0,90 g $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ (6,5 mmol) in 10 mL H_2O gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 80 mg $PdCl_2(PCy_3)_2$ (0,1 mmol) und 2-3 Tropfen Hydraziniumhydroxid. Es wurde auf 60 °C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 30 mL) und über $NaSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **72b** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in einem Heptan/Toluol im Verhältnis 4:1 lieferte 0,74 g (66%) **72b** als weißen Feststoff. HPLC (%): 97,6. GC-MS (EI): m/z (%) = 506 (100) [M^+], 378 (31) [$M^+ - 128$], 363 (8) [$M^+ - 143$], 302 (8) [$M^+ - 204$], 253 (25) [$M^+ - 253$], 215 (8) [$M^+ - 291$]. $[\alpha]_D^{20} = 51$ ($c = 6,40$, CH_2Cl_2 , $ee = 100\%$). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5,82 (s, 2 H), 6,98 – 7,13 (m, 6 H), 7,29 – 7,37 (m, 4 H), 7,54 – 7,65 (m, 6 H), 7,88 – 8,08 (m, 8 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 51,2, 123,0, 123,7, 125,0, 125,3, 126,1, 126,4, 126,6, 127,8, 127,8, 128,0, 128,2, 128,2, 132,5, 133,5, 137,8, 138,1, 143,3, 145,5, 145,7. HRMS m/z berechnet für $C_{40}H_{26}$: 506,20345; gefunden: 506,20280. **Anal.** berechnet (%) für $C_{40}H_{26}$: C 94,83, H 5,17; gemessen: C 94,70, H 5,20.

7.5.133. 2,7-Bis(4-butylphenyl)-tritypcen (72c)^[155]

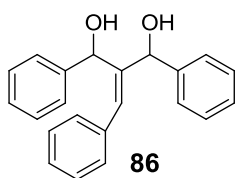
Unter N₂-Atmosphäre wurden **81** (0,67 g, 2,1 mmol) und 1,17 g 4-Butylphenylboronsäure (6,2 mmol) in 30 mL THF vorgelegt. Gleichzeitig wurden 0,85 g NaBO₂ · 4H₂O (6,2 mmol) in 10 mL H₂O gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 76 mg PdCl₂(PCy₃)₂ (0,1 mmol) und 2-3 Tropfen Hydraziniumhydroxid. Es wurde auf 60 °C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde auf 100 mL Wasser geschüttet und mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen (1 x 30 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde in diesem Gemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **72c** zu eluieren. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die nachfolgende Umkristallisation in Heptan lieferte 0,60 g (55%) **72c** als weißen Feststoff. HPLC (%): 97,9. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 518 (100) [M⁺], 475 (8) [M⁺-43], 461 (23) [M⁺-57], 404 (7) [M⁺-114], 385 (16) [M⁺-133], 327 (11) [M⁺-191], 216 (50) [M⁺-302]. [α]_D²⁰ = 32 (c = 5,93, CH₂Cl₂, ee = 96%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,01 (t, 6 H, *J* = 7,4 Hz), 1,47 (dq, 5 H, *J* = 14,6, 7,6 Hz), 1,73 (tt, 4 H, *J* = 7,8, 6,6 Hz), 2,74 (t, 4 H, *J* = 7,9 Hz), 5,76 (s, 2 H), 6,92 – 7,04 (m, 6 H), 7,27 (dd, 2 H, *J* = 6,6, 1,8 Hz), 7,30 – 7,37 (m, 10 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 14,0, 22,6, 33,7, 35,5, 51,1, 122,7, 123,7, 124,8, 125,1, 126,4, 128,4, 129,3, 137,8, 137,9, 141,8, 143,0, 145,6, 145,7. HRMS *m/z* berechnet für C₄₀H₃₈: 518,29735; gefunden: 518,29428. **Anal.** berechnet (%) für C₄₀H₃₈: C 92,62, H 7,38; gemessen: C 92,70, H 7,50.

7.5.134. 1-Phenyl-2,2-dibenzoyl-ethen (85)^[105]

Unter N₂-Atmosphäre wurden 12,33 g Benzaldehyd (115,0 mmol) und 26,32 g Dibenzoylmethan (115,0 mmol) in 350 mL Toluol gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 1,5 mL Piperidin (15,0 mmol) und 3,7 mL Hexansäure (29,0 mmol). Die hellgelbe Reaktionslösung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 20 h unter Rückfluss am Wasserabscheider gekocht. Die nun rot-gefärbte Reaktionslösung wurde auf RT abgekühlt. Die Lösung wurde mit 10%iger

NaHCO₃-Lösung (500 mL), 5%iger AcOH (500 mL) und ges. NaCl-Lösung (500 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Daraufhin wurde eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 9:1 durchgeführt. Der Rückstand wurde im gleichen Laufmittelgemisch gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert und vereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 21,50 g (57%) **85** als orangefarbenes Öl zurück. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[105] GC (%): 95,0. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 312 (15) [M⁺], 284 (12) [M⁺-28], 207 (29) [M⁺-105], 191 (16) [M⁺-121], 178 (7) [M⁺-134], 105 (100) [M⁺-207], 77 (60) [M⁺-235], 51 (8) [M⁺-261]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,20 – 7,62 (m, 12 H), 7,84 – 7,91 (m, 2 H), 7,94 – 8,00 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 128,5, 128,8, 128,8, 129,4, 129,6, 130,1, 130,4, 132,6, 133,1, 133,9, 136,4, 137,5, 139,6, 143,9, 194,9, 196,9.

7.5.135. 1-Phenyl-2,2-bis(phenylhydroxymethyl)ethen (**86**)^[105]



Unter N₂-Atmosphäre wurde **85** (4,00 g, 12,8 mmol) in 80 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die gelbe Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von –78 °C abgekühlt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 6,80 g CeCl₃ (18,3 mmol), welches zuvor in 45 mL MeOH gelöst wurde.

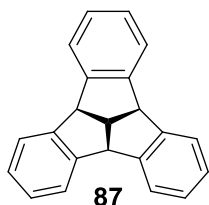
Danach erfolgte die Zugabe von 1,05 g NaBH₄ (27,8 mmol) in kleinen Portionen. Nach 30 min bei –78 °C ließ man die Reaktionsmischung langsam auf RT wärmen. Nach 2 h zeigte eine DC-Kontrolle den vollständigen Verbrauch von **85**. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 mL MTB-Ether verdünnt und mit 0,5 M HCl gequenchet (60 mL). Das Zweiphasengemisch wurde für 20 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 50 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin erfolgte die Trennung der Diastereomere mittels Flash-Chromatographie (Laufmittelgemisch CH₂Cl₂/Ethylacetat 97:3). Es konnte jeweils ein weißer Feststoff des entsprechenden Diastereomers erhalten werden (2,40 g, kombinierte Ausbeute: 59%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[105]

Diastereomer 1: GC-MS (EI): *m/z* (%) = 298 (63) [M⁺-18], 269 (6) [M⁺-47], 219 (7) [M⁺-97], 209 (100) [M⁺-107], 191 (38) [M⁺-125], 178 (15) [M⁺-138], 165 (13) [M⁺-151], 131 (36)

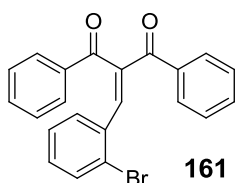
[M⁺-185], 115 (30) [M⁺-201], 105 (86) [M⁺-211], 91 (14) [M⁺-225], 77 (65) [M⁺-239], 51 (8) [M⁺-265]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2,08 – 2,13 (m, 2 H), 5,32 – 5,38 (m, 1 H), 5,93 (d, 1 H, *J* = 6,1 Hz), 7,04 (s, 1 H), 7,20 – 7,39 (m, 15 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 71,2, 74,1, 125,9, 127,1, 127,2, 127,4, 127,9, 128,3, 128,4, 128,6, 128,8, 130,4, 136,3, 142,2, 143,0, 143,7. HRMS *m/z* berechnet für C₂₂H₂₀O₂Na: 339,13610 gefunden: 339,13654.

Diastereomer 2: GC-MS (EI): *m/z* (%) = 298 (100) [M⁺-18], 269 (21) [M⁺-47], 219 (8) [M⁺-97], 209 (97) [M⁺-107], 191 (15) [M⁺-125], 178 (18) [M⁺-138], 165 (17) [M⁺-151], 131 (41) [M⁺-185], 115 (33) [M⁺-201], 105 (97) [M⁺-211], 91 (15) [M⁺-225], 77 (64) [M⁺-239], 51 (10) [M⁺-265]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2,75 (d, 1 H, *J* = 3,5 Hz), 3,71 (d, 1 H, *J* = 7,4 Hz), 5,31 – 5,38 (m, 1 H), 5,98 (d, 1 H, *J* = 7,3 Hz), 6,24 (s, 1 H), 7,21 – 7,47 (m, 15 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 72,1, 74,8, 125,6, 127,1, 127,5, 127,8, 128,3, 128,4, 128,4, 128,7, 133,0, 136,2, 141,4, 142,7, 143,6. HRMS *m/z* berechnet für C₂₂H₂₀O₂Na: 339,13610; gefunden: 339,13528.

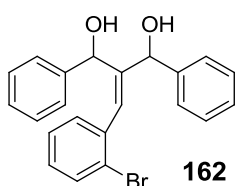
7.5.136. Tribenzotriquinacen (**87**)^[105]



Unter N₂-Atmosphäre wurden diastereomerenreines **86** (1,00 g, 3,2 mmol) und 0,48 g Polyphosphorsäure (4,9 mmol) in 10 mL Chlorbenzol zusammen gegeben und auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 20 h wurde die braune Reaktionsmischung auf RT abgekühlt. Die ausgefallenen Nadeln wurden über eine Nutsche abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Es konnten 0,25 g (28%) **87** als weißer Feststoff erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[105] HPLC (%): 99,7. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 280 (100) [M⁺], 265 (6) [M⁺-15], 252 (10) [M⁺-28], 203 (40) [M⁺-77], 177 (6) [M⁺-103], 138 (15) [M⁺-142], 126 (10) [M⁺-154], 112 (6) [M⁺-168]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4,49 (q, 1 H, *J* = 9,7 Hz), 4,97 (d, 3 H, *J* = 9,6 Hz), 7,17 (dd, 6 H, *J* = 5,7, 3,2 Hz), 7,45 (dd, 6 H, *J* = 5,5, 3,3 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 51,1, 55,9, 124,3, 127,4, 145,8. HRMS *m/z* berechnet für C₂₂H₁₆: 280,12520; gefunden: 280,12478.

7.5.137. 2-(2-Bromobenzyliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion (161**)**^[105]**161**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 21,33 g 2-Bromobenzaldehyd (113,0 mmol) und 25,85 g Dibenzoylmethan (113,0 mmol) in 550 mL Acetonitril gelöst. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 1,1 mL Piperidin (11,1 mmol). Die hellgelbe Reaktionslösung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und für 20 h refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf RT abgekühlt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der gelbe ölige Rückstand wurde in einem Gemisch aus Heptan/Ethylacetat im Verhältnis 9:1 gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben, um **161** zu eluieren. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert und vereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 28,40 g (64%) **161** als gelbes Öl zurück. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[105] GC-MS (EI): *m/z* (%) = 311 (74) [M⁺-79], 105 (92) [M⁺-285], 83 (18) [M⁺-307], 77 (100) [M⁺-313], 49 (33) [M⁺-341]. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,05 – 7,13 (m, 2 H), 7,30 – 7,41 (m, 3 H), 7,44 – 7,54 (m, 4 H), 7,57 – 7,63 (m, 1 H), 7,76 (s, 1 H), 7,88 – 7,92 (m, 2 H), 7,93 – 7,98 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 124,2, 127,5, 128,6, 128,7, 129,3, 129,7, 130,7, 131,0, 132,8, 133,0, 133,8, 134,1, 136,3, 137, 141,1, 142,3, 194,1, 195,5. HRMS *m/z* berechnet für C₂₂H₁₅BrO₂: 390,02554; gefunden: 311,10696.

7.5.138. 2-(2-Bromobenzyliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-diol (162**)**^[105]**162**

Unter N₂-Atmosphäre wurde **161** (27,00 g, 69,0 mmol) in 300 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die gelbe Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von –78 °C abgekühlt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 36,00 g CeCl₃ (96,6 mmol), welches zuvor in 230 mL MeOH gelöst wurde. Danach erfolgte die Zugabe von 5,48 g NaBH₄ (144,9 mmol) in kleinen Portionen. Nach 30 min bei –78 °C ließ man die Reaktionsmischung langsam auf RT wärmen. Nach 2 h zeigte eine DC-Kontrolle den vollständigen Verbrauch von **161**. Die Reaktionsmischung wurde mit 600 mL MTB-Ether verdünnt und mit 1,0 M HCl gequench (160 mL). Das Zweiphasengemisch wurde für 20 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Daraufhin erfolgte die Trennung der Diastereomere mittels Flash-Chromatographie (Laufmittelgemisch CH₂Cl₂/Ethylacetat 97:3). Hierbei wurde eine nur

mäßige Trennleistung erzielt, was Ausbeuteverluste zur Folge hatte. Es konnte jeweils ein hellgelbes Öl des entsprechenden Diastereomers erhalten werden (8,50 g, kombinierte Ausbeute: 31%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[105]

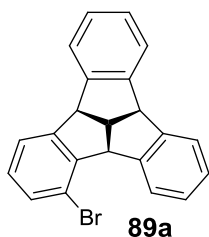
Diastereomer 1:

GC (%): 98,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 376 (10) [M^+ -18], 297 (48) [M^+ -97], 287 (38) [M^+ -107], 272 (5) [M^+ -122], 219 (18) [M^+ -175], 209 (18) [M^+ -185], 191 (31) [M^+ -203], 178 (14) [M^+ -216], 152 (5) [M^+ -242], 131 (8) [M^+ -263], 115 (8) [M^+ -279], 105 (100) [M^+ -289], 91 (8) [M^+ -303], 77 (65) [M^+ -317], 49 (14) [M^+ -345]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2,08 (d, 1 H, J = 5,7 Hz), 2,16 (d, 2 H, J = 4,8 Hz), 5,38 (dd, 1 H, J = 3,6, 1,1 Hz), 5,69 (d, 1 H, J = 5,6 Hz), 7,00 (s, 1 H), 7,13 (dt, 1 H, J = 7,7, 1,8 Hz), 7,17 – 7,39 (m, 10 H), 7,40 – 7,47 (m, 2 H), 7,59 (dd, 1 H, J = 8,0, 1,2 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 71,4, 74,0, 124,1, 125,7, 127,1, 127,1, 127,2, 127,9, 128,3, 128,6, 128,9, 129,7, 130,5, 132,6, 137,0, 141,8, 142,7, 145,0. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$: 394,05684; gefunden: 394,05637.

Diastereomer 2:

GC (%): 94,4. GC-MS (EI): m/z (%) = 376 (8) [M^+ -18], 297 (40) [M^+ -97], 287 (17) [M^+ -107], 237 (6) [M^+ -157], 219 (15) [M^+ -175], 209 (14) [M^+ -185], 191 (29) [M^+ -203], 178 (18) [M^+ -216], 152 (5) [M^+ -242], 131 (7) [M^+ -263], 115 (9) [M^+ -279], 105 (100) [M^+ -289], 77 (79) [M^+ -317], 49 (41) [M^+ -345]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2,86 (d, 1 H, J = 3,6 Hz), 3,82 (d, 1 H, J = 7,3 Hz), 5,35 (dd, 1 H, J = 3,5, 1,2 Hz), 5,72 (d, 1 H, J = 7,2 Hz), 6,14 (s, 1 H), 7,11 (dt, 1 H, J = 7,7, 1,7 Hz), 7,22 – 7,41 (m, 11 H), 7,46 (dd, 1 H, J = 7,6, 1,7 Hz), 7,53 (dd, 1 H, J = 8,0, 1,2 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 72,4, 74,5, 124,1, 125,4, 127,0, 127,1, 127,3, 127,8, 128,3, 128,4, 129,0, 130,5, 132,4, 132,7, 136,8, 141,1, 142,3, 144,2. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$: 394,05684; gefunden: 394,05632.

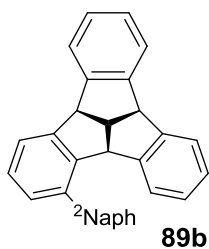
7.5.139. 1-Bromotribenzotriquinacen (89a)^[105]



Unter N_2 -Atmosphäre wurden diastereomerenreines **162** (1,00 g, 2,5 mmol) und 0,48 g Polyphosphorsäure (4,9 mmol) in 10 mL Chlorbenzol zusammen gegeben und auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 20 h wurde die braune Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und mit 20 mL Toluol verdünnt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (2 x 15 mL). Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (2 x 15 mL). Die vereinigten

organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der braune schaumige Rückstand wurde auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Toluol im Verhältnis 9:1 konnte **89a** eluiert werden. Nach Vereinigen der entsprechenden Fraktionen und Einengen am Rotationsverdampfer reinigte man das Rohprodukt durch Umkristallisation in Toluol auf. Dabei konnten 0,12 g **89a** (13%) als weißer Feststoff erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[105] HPLC (%): 96,7. GC-MS (EI): m/z (%) = 358 (42) [M^+], 279 (100) [$\text{M}^+ - 79$], 263 (10) [$\text{M}^+ - 95$], 251 (14) [$\text{M}^+ - 107$], 202 (27) [$\text{M}^+ - 156$], 162 (5) [$\text{M}^+ - 196$], 137 (51) [$\text{M}^+ - 221$], 125 (21) [$\text{M}^+ - 233$], 112 (12) [$\text{M}^+ - 246$], 88 (16) [$\text{M}^+ - 270$], 63 (5) [$\text{M}^+ - 295$]. $[\alpha]_D^{20} = 297$ ($c = 4,63$, CH_2Cl_2 , $ee = 97\%$). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4,47 (q, 1 H, $J = 9,7$ Hz), 4,92 (d, 1 H, $J = 3,7$ Hz), 4,94 (d, 1 H, $J = 4,4$ Hz), 5,20 (d, 1 H, $J = 9,6$ Hz), 7,04 (t, 1 H, $J = 7,7$ Hz), 7,11 – 7,24 (m, 4 H), 7,34 – 7,51 (m, 5 H), 8,25 (d, 1 H, $J = 7,7$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 50,7, 55,5, 56,7, 56,8, 119,6, 123,6, 124,1, 124,2, 124,3, 126,7, 127,2, 127,5, 127,7, 127,8, 129,2, 131,4, 144,3, 145,0, 146,0, 146,4, 146,6, 148,3. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Br}$: 358,03571; gefunden: 358,03548.

7.5.140. 1-(2-Naphthyl)-tribenzotriquinacen (**89b**)



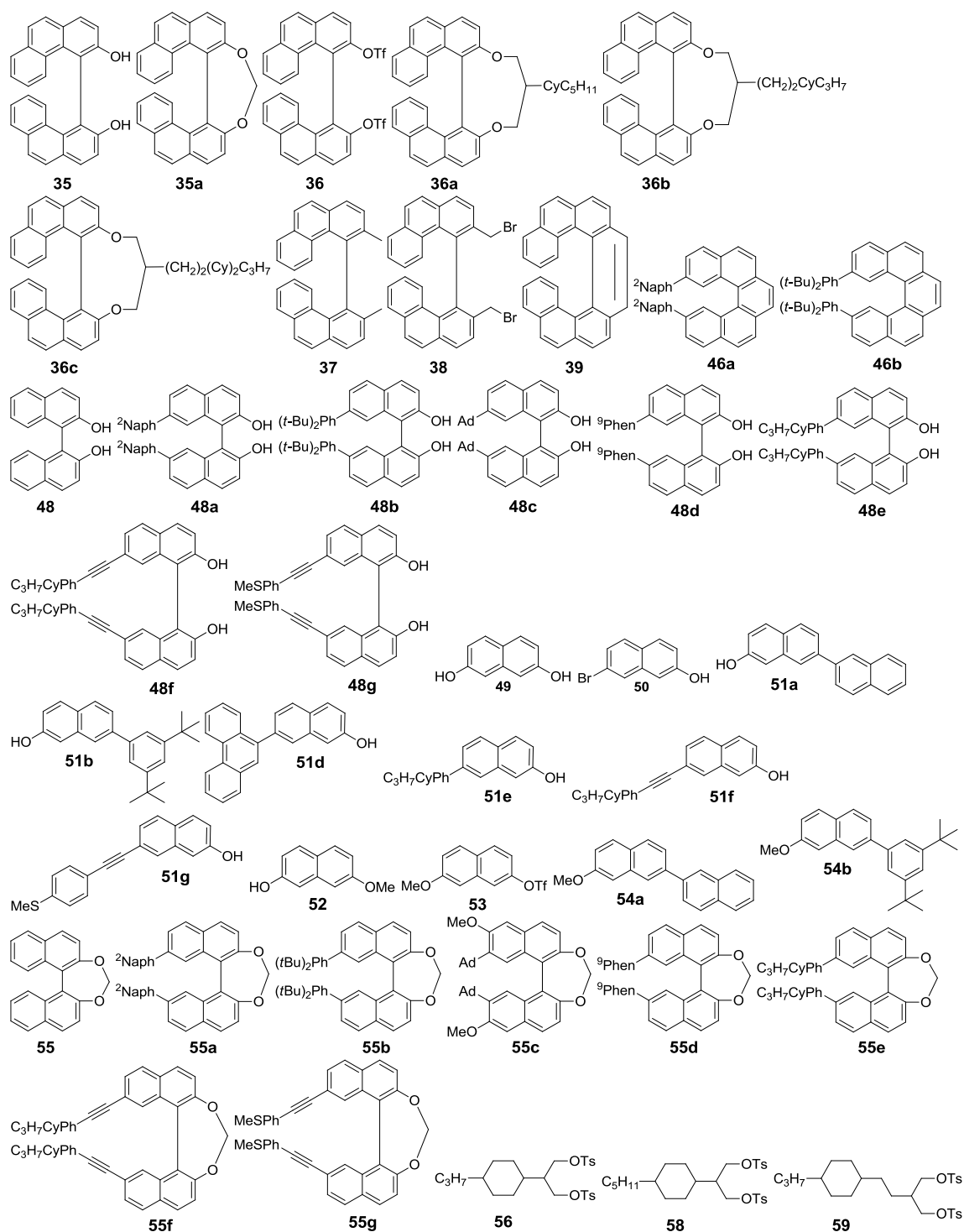
Unter N_2 -Atmosphäre wurden enantiomerenreines **89a** (0,24 g, 0,7 mmol), 0,18 g 2-Naphthylboronsäure (1,0 mmol) in 20 mL THF vorgelegt. Gleichzeitig wurden 0,14 g $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,6 mmol) in 5 mL H_2O gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 48 mg $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,07 mmol) und 2 Tropfen Hydraziniumhydroxid.

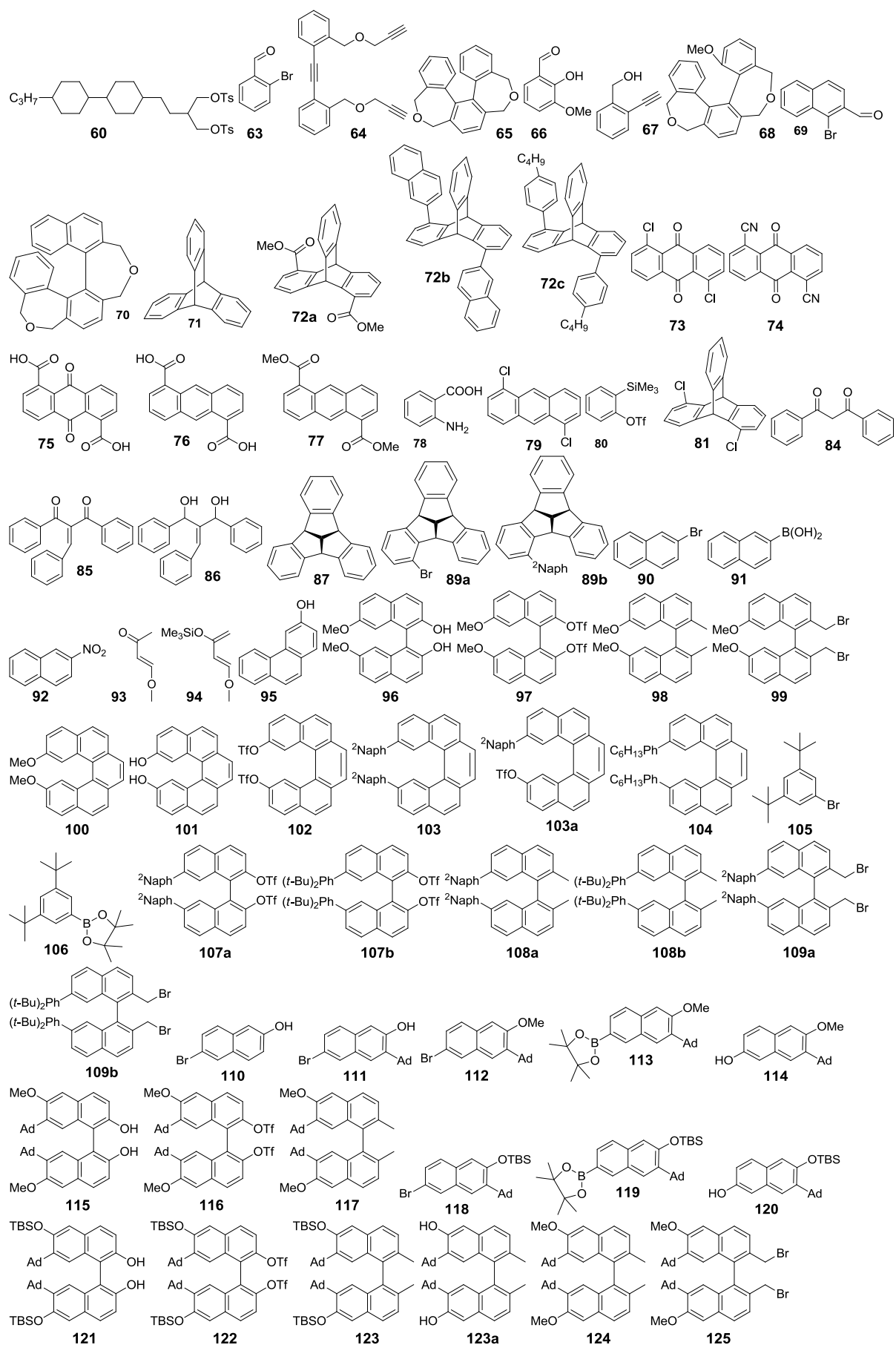
Es wurde auf 60 °C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 20 mL H_2O versetzt und mit 50 mL MTB-Ether extrahiert. Die Feststoffbestandteile wurden durch Celite-Filtration abgetrennt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (1 x 20 mL) und über NaSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels löste man den Rückstand in CH_2Cl_2 , versetzte diesen mit 1 g Sorbent (ISOLUTE® HM-N) und engte am Rotationsverdampfer bis zur Trockene ein. Das trockene Feststoff-Sorbent-Gemisch wurde durch Flashchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Heptan/Chlorbutan im Verhältnis 9:1 aufgereinigt. Die entsprechenden Fraktionen wurden isoliert und vereinigt. Das Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte 0,18 g (61%) **89b** als weißen Feststoff. GC-MS (EI): m/z (%) = 406 (100) [M^+], 389 (9) [$\text{M}^+ - 17$], 329 (17) [$\text{M}^+ - 77$], 315 (7) [$\text{M}^+ - 91$], 279

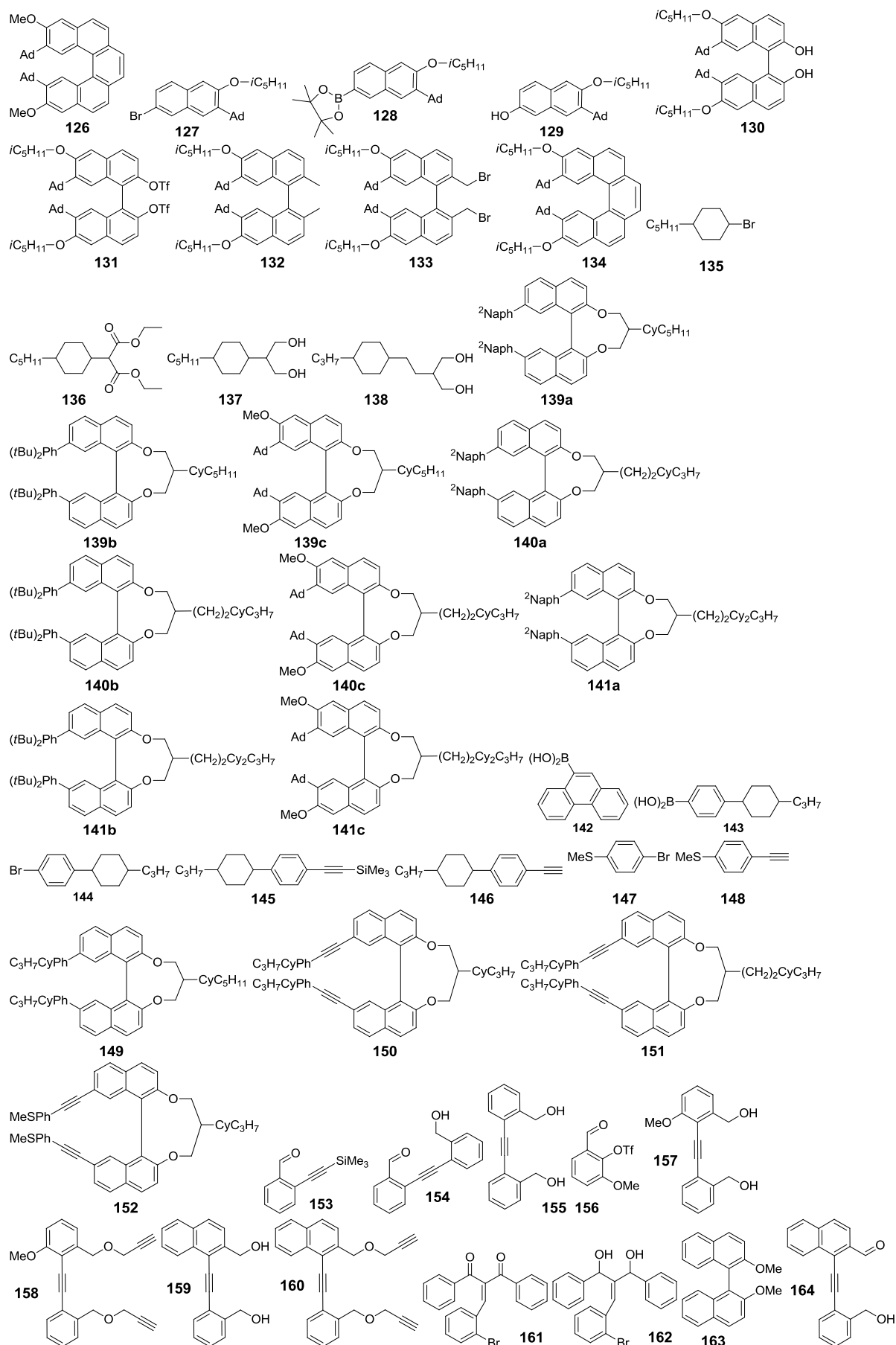
(9) $[M^+-127]$, 215 (5) $[M^+-191]$, 203 (21) $[M^+-203]$, 163 (12) $[M^+-243]$. $[\alpha]_D^{20} = 435$ ($c = 4,36$, CH_2Cl_2 , $ee = 97\%$). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4,53 (q, 1 H, $J = 9,8$ Hz), 4,88 (d, 1 H, $J = 9,7$ Hz), 5,04 (d, 1 H, $J = 10,1$ Hz), 5,63 – 5,75 (m, 2 H), 6,48 – 6,57 (m, 1 H), 6,90 – 6,98 (m, 1 H), 7,15 – 7,25 (m, 4 H), 7,27 – 7,34 (m, 2 H), 7,41 – 7,55 (m, 4 H), 7,71 (dd, 1 H, $J = 8,4, 1,8$ Hz), 7,86 – 7,95 (m, 2 H), 7,97 – 8,05 (m, 2 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 50,8, 54,8, 55,7, 55,9, 123,6, 123,9, 124,2, 124,3, 125,3, 126,1, 126,4, 126,8, 127,1, 127,4, 127,5, 127,5, 127,8, 127,9, 128,0, 128,2, 128,6, 129,4, 132,5, 133,7, 139,4, 140,1, 143,4, 145,4, 145,4, 145,8, 145,9, 146,2, 147,0. HRMS m/z berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{22}$: 406,17215; gefunden: 406,17117. **Anal.** berechnet (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{22}$: C 94,55, H 5,45; gemessen: C 93,70, H 5,50.

8. Strukturverzeichnis

Bei den dargestellten Strukturen handelt es sich um die für den experimentellen Teil relevanten Verbindungen.







9. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Begriff
5CB	4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl
6-31G*	ein Basissatz
°C	Grad Celsius
α	Polarisierbarkeitstensor
β	Verdrillungsvermögen (HTP)
AcOH	Essigsäure
Ad	Adamantan
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Ar	Aryl
B3LYP	ein Hybridfunktional für DFT-Rechnungen
BBr ₃	Bortribromid
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
BP	Blue Phase
BuLi	Butyllithium
CCl ₄	Tetrachlormethan
CeCl ₃	Cer(III)-chlorid
CD	Circulardichroismus
CDCl ₃	deuteriertes Chloroform
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CH ₃ CN	Acetonitril
CH ₃ I	Iodmethan

CH_2I_2	Diiodmethan
$\text{CpCo}(\text{CO})_2$	Cyclopentadienylcobalt-dicarbonyl
CsF	Cäsiumfluorid
CuCN	Kupfercyanid
CuI	Kupfer(I)-iodid
Cy	Cyclohexyl
DAD	Diodenarraydetektor
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Diglyme	Diglycoldimethylether
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
E7	spezielle Flüssigkristallmischung
ee	Enantiomerenverhältnis
EI	Electron Impact
EMK	Ethylmethylketon
Et_2O	Diethylether
EtOH	Ethanol

FFS	Fringe Field Switching
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
ges.	gesättigt
h	Stunde
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HNO ₃	Salpetersäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HPLC-MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HTP	Helical Twisting Power
Hz	Hertz
iC ₅ H ₁₁	isopentyl
ID	Innendurchmesser
IPS	In-Plane-Switching
ITO	Indiumzinnoxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin

K15	Flüssigkristall mit Biphenylstruktur
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
kcal	Kilokalorie
KNO_2	Kaliumnitrit
konz.	konzentriert
LC	Liquid Crystal
LCD	Liquid Crystal Display
$LiAlH_4$	Lithiumaluminiumhydrid
LiHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
m	Multiplett
M	Molarität
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
M	linksdrehende Helix
M^+	Molekülionenpeak
M06-2X	ein Hybridfunktional für DFT-Rechnungen
MBBA	Methoxybenzylidenbutylanilin
Me	Methyl
MeMgBr	Methylmagnesiumbromid
MeOH	Methanol
Me_3SiCl	Trimethylsilylchlorid
$MeZnCl$	Methylzinkchlorid
mg	milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter

MLC-6260	komplexe Flüssigkristallmischung
mm	Millimeter
μm	Mikrometer
mmol	Millimol
mol	Stoffmenge
MS	Massenspektrometrie
MTB	Methyl- <i>tert.</i> -butyl
N_2	Stickstoff
NaBH_4	Natriumborhydrid
NaBO_2	Natriummetaborat
NaCl	Natriumchlorid
Na_2CO_3	Natriumcarbonat
NaH	Natriumhydrid
NaHCO_3	Natriumhydrogencarbonat
NaOCH_3	Natriummethanolat
NaOH	Natriumhydroxid
Naph	Naphthyl
NaSO_4	Natriumsulfat
n. b.	nicht bestimmbar
NBS	N-Bromsuccinimid
NEt_3	Triethylamin
NH_3	Ammoniak
NH_4Cl	Ammoniumchlorid
NH_4OH	Ammoniumhydroxid
nm	nanometer

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OH	Hydroxylgruppe
OMe	Methoxygruppe
OTBS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyloxy-
Oxone	Kaliumperoxomonosulfat
P	rechtsdrehende Helix
Ph	Phenyl
PhCl	Chlorbenzol
Phen	Phenanthryl
PPA	Polyphosphorsäure
PPh ₃	Triphenylphosphin
ppm	Parts Per Million
reflux	unter Rückfluss erhitzen
R _f	retarding front
RP	Reversed Phase
RT	Raumtemperatur
SFC	Überkritische Flüssigkeitschromatographie
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
t _{1/2}	Racemisierungshalbwertszeit
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
<i>t</i> Bu	<i>tert.</i> -Butyl
TBSCl	<i>tert.</i> -Butyldimethylchlorsilan
Tf	Triflylgruppe
Tf ₂ O	Trifluormethansulfonsäureanhydrid
TFT	Thin-film Transistor

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TN	Twisted Nematic
Ts	Tosylgruppe
UV	Ultraviolett
VA	Vertical Alignment
ZLI-1695	spezielle Flüssigkristallmischung
z.B.	zum Beispiel

10. Literaturverzeichnis

- [1] M. Klasen-Memmer, H. Hirschmann. *Handbook of Liquid Crystals* **2013**, 3, 103 – 129.
- [2] A. Taugerbeck, C. J. Booth. *Handbook of Liquid Crystals* **2013**, 3, 429 – 484.
- [3] Merck: Ein Zehntelgramm Magie, Flüssigkristalle für energieeffiziente Smartphones und Tablets
(http://www.merck.de/company.merck.de/de/images/DIP_2015_DE_tcm1613_135450.pdf?Version=)
- [4] Merck: Function of LCD-Technologies (http://www.merck-performance-materials.com/en/display/function_of_lcd_technologies/function_of_lcd_technologies.html)
- [5] F. D. Saeva. *Pure Appl. Chem.* **1974**, 38, 25 – 36.
- [6] R. Eidenschink. *Chem. Unserer Zeit* **1984**, 18, 168 – 176.
- [7] G. P. Spada, G. Proni. *Enantiomer* **1998**, 3, 301 – 314.
- [8] F. Reinitzer. *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421 – 441.
- [9] G. Solladié, R. G. Zimmermann. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 348 – 362.
- [10] W. Engelmann. *Nature* **1904**, 70, 621 – 644.
- [11] G. Friedel. *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273 – 474.
- [12] D. Vorländer. *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211 – 254.
- [13] G. H. Heilmeyer, L. A. Zaroni. *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 91 – 92.
- [14] M. Schadt, W. Helfrich. *Appl. Phys. Lett.* **1971**, 18, 127 – 128.
- [15] K. Holmberg. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Wiley **2001**.
- [16] M. Braun. *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2600 – 2612.
- [17] S. Pieraccini, S. Masiero, A. Ferrarini, G. P. Spada. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 258 – 271.
- [18] A. D. Buckingham, G. P. Ceasar, M. B. Dunn. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, 3, 540 – 541.
- [19] M. R. Wilson, D. J. Earl. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2672 – 2677.
- [20] J. L. Fergason. *Mol. Cryst.* **1966**, 1, 293 – 307.
- [21] N. Tamaoki. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1135 – 1147.
- [22] F. Grandjean. *Compt. Rend.* **1921**, 172, 71 – 74.
- [23] R. Cano. *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1968**, 91, 20 – 27.
- [24] G. Heppke, F. Oestreicher. *Z. Naturforsch.* **1977**, 32a, 899 – 901.
- [25] S. Pieraccini, A. Ferrarini, G. P. Spada. *Chirality*. **2008**, 20, 749 – 759.

- [26] H. Stegemeyer, T. Blümel, K. Hiltrop, H. Onusseit, F. Porsch. *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 3 – 28.
- [27] K. Kishikawa, T. Sugiyama, T. Watanabe, S. Aoyagi, M. Kohri, T. Taniguchi, M. Takahashi, S. Kohomoto. *J. Phys. Chem. B.* **2014**, 118, 10319 – 10332.
- [28] J. Yan, L. Rao, M. Jiao, Y. Li, H.-C. Cheng, S.-T. Wu. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 7870 – 7877.
- [29] H.-S. Kitzerow. *ChemPhysChem.* **2006**, 7, 63 – 66.
- [30] Y. Kogawa, T. Hirose, A. Yoshizawa. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 19132 – 19137.
- [31] T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann. *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8960 – 8971.
- [32] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash. *Electronics Lett.* **1973**, 9, 130 – 131.
- [33] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 100.
- [34] M. Schadt. *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 57 – 71.
- [35] G. Weber, U. Finkenzeller, T. Geelhaar, H. J. Plach, B. Rieger, L. Pohl. *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 1381 – 1388.
- [36] C. Borchard-Tuch. *Chem. Unserer Zeit* **2004**, 38, 58 – 59.
- [37] P. Kirsch, M. Bremer. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4384 – 4405.
- [38] D. Demus. *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 75 – 110.
- [39] R. Eelkema, B. L. Feringa. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 3729 – 3745.
- [40] S. Zahn, G. Proni, G. P. Spada, J. W. Canary. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 88 – 93.
- [41] J. Yoshida, H. Sato, A. Yamagishi, N. Hoshino. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8453 – 8456.
- [42] M. Braun, A. Hahn, M. Engelmann, R. Fleischer, W. Frank, C. Kryschi, S. Haremza, K. Kürschner, R. Parker. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3405 – 3412.
- [43] H.-G. Kuball, B. Weiß, A. K. Beck, D. Seebach. *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2507 – 2514.
- [44] D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 96 – 142.
- [45] G. Gottarelli, G. P. Spada, R. Bartsch, G. Solladié, R. G. Zimmermann. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 589 – 592.
- [46] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio. *Phys. Rev. E.* **1996**, 53, 681 – 688.
- [47] G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladié, G. P. Spada, R. Zimmermann. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7318 – 7321.
- [48] M. Goh, K. Akagi. *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 953 – 965.
- [49] A. Ferrarini, P. L. Nordio, P. V. Shibaev, V. P. Shibaev. *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 219 – 227.

- [50] G. Proni, G. P. Spada, P. Lustenberger, R. Welti, F. Diederich. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5522 – 5527.
- [51] M. Bandini, S. Casolari, P. G. Cozzi, G. Proni, E. Schmohel, G. P. Spada, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 491 – 497.
- [52] G. Gottarelli, G. Proni, G.P. Spada, D. Fabri, S. Gladiali, C. Rosini. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2013 – 2019.
- [53] W. J. A. Goossens. *Phys. Lett. A.* **1970**, 31, 413 – 414.
- [54] H. Stegemeyer, H. Finkelmann. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 23, 227 – 232.
- [55] W. Maier, A. Saupe. *Z. Naturforsch.* **1959**, 14a, 882 – 889.
- [56] E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5981 – 5982.
- [57] G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada. *Tetrahedron.* **1983**, 39, 1337 – 1344.
- [58] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio. *Mol. Phys.* **1996**, 87, 485 – 499.
- [59] A. Ferrarini, P. L. Nordio. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 455 – 460.
- [60] A. Ferrarini, G. Gottarelli, P. L. Nordio, G. P. Spada. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1999**, 411 – 417.
- [61] H.-G. Kuball, T. Müller, H. Brüning, A. Schönhofer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 261, 205 – 216.
- [62] H.-G. Kuball, H. Brüning, T. Müller, O. Türk, A. Schönhofer. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2167 – 2174.
- [63] H.-G. Kuball, H. Brüning. *Chirality.* **1997**, 9, 407 – 423.
- [64] P. W. Atkins, J. de Paula. *Physikalische Chemie.* Wiley-VCH Verlag, **2006**.
- [65] S. Grimme, P. R. Schreiner. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12849 – 12853.
- [66] P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin. *Nature* **2011**, 477, 308 – 311.
- [67] Y. Shen, C. Chen. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1463 – 1535.
- [68] G. P. Moss. *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 143 – 216.
- [69] J. Meisenheimer, K. Witte. *Chem. Ber.* **1903**, 36, 4153 – 4164.
- [70] M. S. Newman, D. Lednicher. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4765 – 4770.
- [71] F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3094 – 3102.
- [72] H. J. Bestmann, W. Both. *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2923 – 2925.
- [73] L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3769 – 3775.
- [74] L. Liu, T. J. Katz. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3983 – 3986.
- [75] M. Gingras, F. Dubois. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1309 – 1312.
- [76] D. C. Harrowven, M. I. T. Nunn, D. R. Fenwick. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3189 – 3191.

- [77] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollàrovic, F. Teplý, S. Vyskocil, D. Saman. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1993 - 1996
- [78] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollàrovic, F. Teplý, D. Saman, L. Rulisek, P. Fiedler. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9175 – 9180.
- [79] O. Songis, J. Misek, M. B. Schmid, A. Kollàrovic, I. G. Stará, D. Saman, I. Cisarová, I. Starý. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6889 – 6899.
- [80] J. Misek, F. Teplý, I. G. Stará, M. Tichý, D. Saman, I. Cisarová, T. Vojtisek, I. Starý. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3188 – 3191.
- [81] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollàrovic, F. Teplý, D. Saman, M. Tichý. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4046 – 4050.
- [82] M. C. Carreno, S. Garcia-Cerrada, A. Urbano. *A. Chem. Comun.* **2002**, 1412 – 1413.
- [83] M. C. Carreno, A. Enriquez, S. Garcia-Cerrada, M. J. Sanz-Cuesta, A. Urbano, F. Maseras, A. Nonell-Canals. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 603 – 620.
- [84] J. Zádny, A. Jancarik, A. Andronova, M. Sámal, J. V. Chocholousová, J. Vacek, R. Pohl, D. Saman, I. Cisarová, I. G. Stará, I. Starý. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5857 – 5861.
- [85] L. Adriaenssens, L. Severa, D. Koval, I. Cisarová, M. M. Belmonte, E. C. Escudero-Adán, P. Novotná, P. Sázelová, J. Vavrá, R. Pohl, D. Saman, M. Urbanová, V. Kasicka, F. Teplý. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2314 – 2320.
- [86] R. H. Janke, G. Haufe, E.-U. Würthwein, J. H. Borkent. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6031 – 6035.
- [87] R. H. Martin, M.-J. Marchant. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 35, 3707 – 3708.
- [88] J. H. Borkent, W. H. Laarhoven. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 34, 2565 – 2567.
- [89] K. Yamamoto, M. Okazumi, H. Suemune, K. Usui. *Org. Lett.* **2013**, 15, 1806 – 1809.
- [90] H. Scherübel, U. Fritzsche, A. Mannschreck. *Chem. Ber.* **1984**, 117, 336 – 343.
- [91] J. E. Anderson, R. W. Franck. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1581 – 1582.
- [92] H. Aikawa, Y. Takahira, M. Yamaguchi. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1479 – 1481.
- [93] HTP von Tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol: 27 μm^{-1} (MLC-6260), 100 μm^{-1} (K15 oder ZLI-1695)^[43]
- [94] A. Ferrarini, S. Pieraccini, S. Masiero, G. P. Spada. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, 5, 1 – 8.
- [95] L. Minuti, A. Taticchi, A. Marrocchi, E. Gacs-Baitz, R. Galeazzi. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 11, 3155 – 3163.
- [96] J. Bunzen, T. Bruhn, G. Bringmann, A. Luetzen. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3621 – 3630.

- [97] M. Noji, M. Nakajima, K. Koga. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7983 – 7984.
- [98] D. Pijper, M. G. M. Jongejan, A. Meetsma, B. L. Feringa. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4541 – 4552.
- [99] Y. Li, M. Wang, A. Urbas, Q. Li. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, 1, 3917 – 3923.
- [100] H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. A. Meador. *Tetrahedron* **1986**, 42, 1641 – 1654.
- [101] M. Kuritani, Y. Sakata, F. Ogura, M. Nakagawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 605 – 610.
- [102] S. M. Bronner, K. B. Bahnck, N. K. Garg. *Org. Lett.* **2009**, 11, 1007 – 1010.
- [103] P. Deslongchamps, U. O. Cherian, Y. Lambert, J.-C. Mercier, L. Ruest, R. Russo, P. Soucy. *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1687 – 1704.
- [104] P. A. Grieco. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2363 – 2364.
- [105] G. Markopoulos, L. Henneicke, J. Shen, Y. Okamoto, P. G. Jones, H. Hopf. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12884 – 12887.
- [106] P. J. A. Joseph, S. Priyadarshini, M. L. Kantam, H. Maheswaran. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1511 – 1513.
- [107] X.-F. Wu, J. Schranck, H. Neumann, M. Beller. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12462 – 12463.
- [108] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020 – 4028.
- [109] V. A. Sokolenko, N. M. Svirskaya, N. I. Pavlenko. *Russ. J. Organ. Chem.* **2007**, 43, 782 – 783.
- [110] J.-M. Bernardon. US-Patent 5952382, **1999**.
- [111] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovic, F. Teplý, D. Saman. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, 65, 577 – 609.
- [112] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648 – 5652.
- [113] Y. Zhao, D. G. Truhlar. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157 – 167.
- [114] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O.

- Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [115] N. Boden, R. J. Bushby, Q. Liu, O. R. Lozman. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1612 – 1617.
- [116] B. P. Fors, S. L. Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12898 – 12899.
- [117] W. F. Bailey, E. A. Cioffi. *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 181 – 183.
- [118] S. Danishefsky, T. Kitahara. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7807 – 7808.
- [119] Y. Yamashita, S. Saito, H. Ishitani, S. Kobayashi. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3793 – 3798.
- [120] J. A. Morley, N. F. Woolsey. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6487 – 6495.
- [121] A. Wu, Y. Duan, D. Xu, T. M. Penning, R. G. Harvey. *Tetrahedron*. **2010**, *66*, 2111 – 2118.
- [122] K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7136 – 7138.
- [123] M. Tanaka, K. Chiba, M. Okita, T. Kaneko, K. Tagami, S. Hibi, Y. Okamoto, H. Shirota, M. Goto, H. Obaishi, H. Sakurai, Y. Machida, I. Yamatsu. *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 4665 – 4675.
- [124] W. H. Pirkle, J. L. Schreiner. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4988 – 4991.
- [125] H. Egami, T. Katsuki. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6082 – 6083.
- [126] Y. Wei-Cheng, C. Lin-Feng, M. Ai-Qiao, J. Yao-Zhong, G. Liu-Zhu. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 4130 – 4141.
- [127] S. K. Collins, A. Grandbois, M. P. Vachon, J. Côté. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2923 – 2926.
- [128] M. Strasser, P. Cooper, B. Dewald, T. Payne. *Helv. Chim. Acta.* **1988**, *71*, 1156 – 1176.
- [129] M. A. Brimble, M. Y. H. Lai. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2084 – 2095.
- [130] T. R. Kelly, R. A. Silva, H. De Silva, S. Jasmin, Y. Zhao. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935 – 6949.
- [131] H. D. Thaker, A. Som, F. Ayaz, D. Lui, W. Pan, R. W. Scott, J. Anguita, G. N. Tew. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11088 – 11091.
- [132] A. Efimov, T. Kumpulainen, H. Lemmetyinen, J. Ranta. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5178 – 5194.
- [133] R. Cincinelli, S. Dallavalle, R. Nannei, L. Merlini, S. Penco, G. Giannini, C. Pisano, L. Vesci, F. F. Ferrara, V. Zuco, C. Zanchi, F. Zunino. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 4863 – 4875.
- [134] K. S. Webb, D. Levy. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5117 – 5118.
- [135] P. Kasák, M. Putala. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5279 – 5282.

- [136] M. A. E. Pinto-Bazurco, M. Negri, C. Jagusch, U. E. Hille, U. Müller-Vieira, D. Schmidt, K. Hansen, R. W. Hartmann. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, 18, 267 – 273.
- [137] J. García-Rodríguez, S. Pérez-Rodríguez, M. A. Ortiz, R. Pereira, A. R. de Lera, F. J. Piedrafita. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 1285 – 1302.
- [138] S. A. Hewlins, J. A. Murphy, J. Lin, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 1559-1570.
- [139] M. E. Fraley, W. F. Hoffman, R. S. Rubino, R. W. Hungate, A. J. Tebben, R. Z. Rutledge, R. C. McFall, W. R. Huckle, R. L. Kendall, K. E. Coll, K. A. Thomas. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, 12, 2767 – 2770.
- [140] M. Waibel, X.-B. Zhang, J. Hasserodt. *Synthesis*. **2009**, 2, 318 – 324.
- [141] N. Carr, G. W. Gray. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 124, 27 – 44.
- [142] M. Hatano, T. Horibe, K. Ishihara. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 56 – 57.
- [143] G. Gottarelli, G. P. Spada. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2096 – 2098.
- [144] M. Yasuda, R. Kojima, H. Tsutsui, D. Utsunomiya, K. Ishii, K. Jinnouchi, T. Shiragami. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7618 – 7624.
- [145] C. J. Wong, Y.-L. Zeller, A. D. Hunter, Z. Xu. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 14438 – 14442.
- [146] J. H. Park, S. V. Bhilare, S. W. Youn. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2228 – 2231.
- [147] H. Wu, Y.-P. He, L.-Z. Gong. *Org. Lett.* **2013**, 15, 460 – 463.
- [148] A. Padwa, K. E. Krumpe, M. D. Weingarten. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5595 – 5603.
- [149] S. A. McFarland, N. S. Finney. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1178 – 1179.
- [150] N. Nicolaus, S. Strauss, J.-M. Neudörfl, A. Prokop, H.-G. Schmalz. *Org. Lett.* **2009**, 11, 341 – 344.
- [151] A. Speicher, M. Groh, M. Hennrich, A.-M. Huynh. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 35, 6760 – 6778.
- [152] M. E. Rogers, B. A. Averill. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3308 – 3314.
- [153] T. Hiramatsu, T. Harada, T. Yamaji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 985 – 990.
- [154] S. Bringmann, S. A. Ahmed, R. Hartmann, J. Mattay. *Synthesis* **2011**, 14, 2291 – 2296.
- [155] W. Shen. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5575 – 5578.